Nº D'ORDRE : 17

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ginette DOUCET-BAUDRY

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Besançon

1re Thèse. — ***Contribution à l'étude des nitroso-chlorures des diarylalcènes.***

2e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 septembre 1966 devant la Commission d'examen.

MM. R. JACQUEMAIN (Doyen), *Président*

Ch. PRÉVOST
J. COLONGE
R. PERROT
J. BERNARD

Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547625_0029

N° D'ORDRE : 17

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ginette DOUCET-BAUDRY

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Besançon

1re Thèse. — ***Contribution à l'étude des nitroso-chlorures des diarylalcènes.***

2e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 septembre 1966 devant la Commission d'examen.

MM. R. JACQUEMAIN (Doyen), *Président*

Ch. PRÉVOST
J. COLONGE
R. PERROT
J. BERNARD

Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

Doyen honoraire : M. GLANGEAUD

Professeurs honoraires : MM. BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY, TRILLAT, UEBERSFELD et VINCENSINI

Maître de Conférence honoraire : M. GRANIER

Doyen	M.	JACQUEMAIN	Chimie appliquée.
Assesseur	M.	MESNAGE	Chronométrie.
Professeurs.....	MM.	TRONCHET	Botanique.
		CHATELET	Mathématiques.
		PERROT	Chimie générale.
		DREYFUSS	Géologie - Minéralogie.
		THÉOBALD (N.)	Paléontologie et Géologie stratigraphique.
		QUANTIN	Botanique.
		CHALÉAT	Mécanique appliquée.
		NAHON	Mécanique générale.
		BERNARD	Chimie - Physique.
		RIPPLINGER	Physiologie animale.
		RIGAL	Calcul numérique.
		VIÉNOT	Physique.
		THIÉBAUT	Géologie - Minéralogie.
		GOMOT	Zoologie.
		PLUVINAGE	Physique théorique.
		ARBEY	Astronomie.
		MOTCHANE	Electronique.
Professeur associé	M.	DEFIX	Mécanique appliquée.
Professeurs sans chaire	MM.	POTIER	Physique des Solides.
		DEVIN	Chimie générale.
	Mlle	LEGRAND	Botanique.
	MM.	RÉAL	Zoologie.
		VALLÉE	Mathématiques appliquées.
Maîtres de Conférences	MM.	GOUARNE	Mathématiques.
		CERUTTI	Chimie appliquée.
		THÉOBALD (J.-G.)	Spectroscopie hertzienne.
		BONNEAU	Astronomie.
		GUÉRIN	Mathématiques.
		PARIZET	Mathématiques.
Chargé d'Enseignement	M.	RÉMOND	Chronométrie.

Conseiller administratif universitaire : M. LAMBERT

A la mémoire de ma mère

A mon père

A mon mari

A Monsieur le Professeur R. PERROT

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Besançon, sous la direction de Monsieur le Professeur R. Perrot.

Il m'est très agréable d'exprimer à mon Maître, à qui je dois mon entrée dans les laboratoires de l'Enseignement Supérieur, mes sentiments de profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a bien voulu suivre et guider mes recherches et pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Il me plaît aussi d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Doyen R. Jacquemain qui m'a donné constamment son appui.

Je le remercie, ainsi que Monsieur le Professeur J. Bernard, de la Faculté des Sciences de Besançon, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Messieurs les Professeurs Ch. Prévost, de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, et J. Colonge, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie du jury. J'adresse des remerciements particuliers à Monsieur le Professeur Colonge, Directeur du Laboratoire de Microanalyse organique élémentaire du C.N.R.S. de Lyon, grâce à qui un bon nombre d'analyses ont pu être faites.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur A. Jacot-Guillarmod, de la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, qui nous a spontanément proposé de nous faire quelques spectres infrarouges et ultraviolets dont j'ai tiré de précieux renseignements.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur le Directeur général du Centre National de la Recherche Scientifique pour le soutien qu'il m'a apporté au début de mon travail, ainsi qu'à Monsieur le Professeur Lichtenberger qui fut mon parrain.

INTRODUCTION

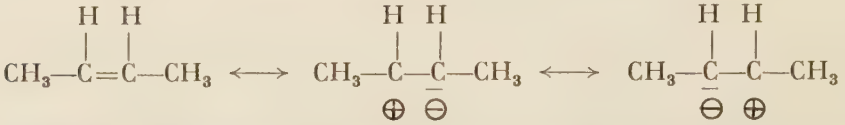
L'action du chlorure de nitrosyle sur les composés éthyléniques a fait jusqu'à ce jour l'objet de nombreuses publications. La littérature nous signale un premier travail effectué en 1871 par Bunge (1) sur l'amylène ; quelques années plus tard, Tilden (2) puis Wallach (3) et Baeyer (4) utilisent le chlorure de nitrosyle pour caractériser les terpènes. Nous trouvons ensuite les travaux de plusieurs chercheurs, Ipatiev (5), Tuot (6), Perkin (7), Klages (8) et surtout ceux de M. R. Perrot (9) et de ses élèves, Holbein (10) en série styrolénique et stilbénique, Wodey (11) dans la série du diphényl-1-1 éthylène, Cabut (12) en série aliphatique et Calvez (13) sur des polyhalogénoéthylènes.

La synthèse des nitrosochlorures peut être faite de deux manières habituelles : le chlorure de nitrosyle peut être élaboré au sein même de l'hydrocarbure par action de l'acide chlorhydrique concentré sur le nitrite d'amyle en solution acétique, ou bien préparé à l'avance et distillé dans une solution chloroformique du composé éthylénique. Cette dernière méthode, utilisée par Tilden et reprise par M. Perrot, présente l'avantage de ne pas introduire d'autres substances ; l'opération est en général effectuée à basse température à cause des réactions secondaires dont l'importance peut abaisser considérablement le rendement ; en effet, l'addition du chlorure de nitrosyle à une liaison éthylénique n'est pas la seule réaction qui ait lieu ; il peut se produire des chlorurations, des oxydations, des nitrosations et même des nitrations (14, 15, 16).

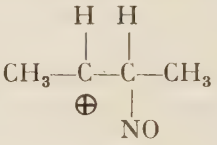
La nécessité d'opérer à basse température est aussi imposée par la fragilité de certains nitrosochlorures. D'une manière générale, ce sont des produits qu'il est difficile de conserver longtemps à la température ordinaire. Certains sont particulièrement instables et dégagent du chlorure d'hydrogène, même fraîchement préparés ; ils s'altèrent rapidement s'ils restent imprégnés de solvant et il est souvent impossible de les cristalliser ; généralement, les nitrosochlorures ne présentent pas de point de fusion net car ils se décomposent.

En ce qui concerne le mécanisme d'addition du chlorure de nitrosyle aux composés éthyléniques, nous ne trouvons, dans la littérature, aucune étude théorique à ce sujet ; Ingold (17) en fait mention dans son ouvrage *Structure and mechanism in organic chemistry*, en signalant que cette addition suit le même processus que celle du chlorure d'iode ou du chlorure d'hydrogène et obéit à la règle de Markovnikov.

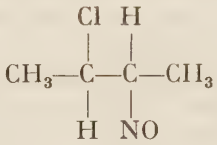
Par suite de la polarisation de la liaison entre les atomes de chlore et d'azote, le chlorure de nitrosyle $|\underline{O}=\overline{N}-\underline{\overline{Cl}}|$ peut, dans une certaine mesure, être considéré comme le chlorure de nitrosonium $[|\underline{O}=\overline{N}|]^{\oplus}\ Cl^{\ominus}$. D'une manière générale, le composé éthylénique réagit par les formes mésomères suivantes, en prenant le diméthyléthylène comme exemple :



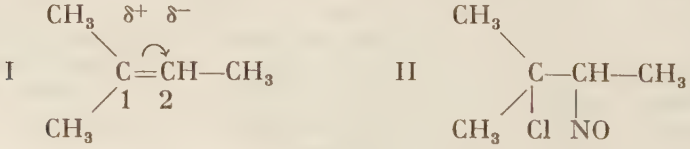
Le cation nitrosonium jouant le rôle d'une particule électrophile se fixe d'abord ; il en résulte un carbocation qui est un état de transition :



Celui-ci est ensuite attaqué par le réactif nucléophile Cl^- en donnant le composé d'addition

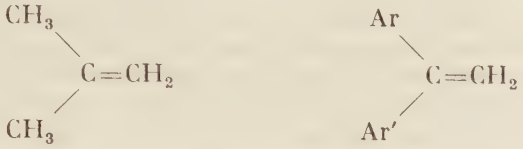


Si nous prenons le cas du triméthyléthylène (formule I ci-dessous), nous voyons qu'il est nécessaire de connaître la polarisation de la double liaison pour prévoir le sens de l'addition. Si nous considérons les deux carbones de la liaison éthylénique, nous voyons qu'au carbone 1 sont attachés deux groupements CH_3 et au carbone 2 un seul groupement CH_3 ; l'effet inductif répulsif de ces groupements entre donc en opposition de chaque côté de la double liaison et nous pouvons penser que cette dernière sera polarisée de la façon suivante :



les électrons étant finalement repoussés sur le carbone 2. La fixation du chlorure de nitrosyle donnera naissance au composé d'addition (formule II) seul compatible avec la formation d'une oxime dont la structure a d'ailleurs été confirmée par Cabut (12). L'atome de chlore se fixe donc sur l'atome de carbone le moins hydrogéné, en accord avec la règle de Markovnikov.

Il en est de même pour le méthyl-2 propène-1 et pour les diaryl-1-1 éthylènes :



La constitution des nitrosochlorures a, d'autre part, soulevé de nombreuses controverses quant à l'existence des groupements nitroso ou oximino. Tilden (18) les considérait comme des composés isonitrosés ou oximes ; d'autres chercheurs ont prouvé ultérieurement que les nitrosochlorures sont des composés nitrosés bimoléculaires capables de se dédoubler et de s'isomériser en oximes chlorées (19, 20). Il est un fait que les essais de cryoscopie indiquent toujours un rapport de masses moléculaires compris entre 1 et 2. Dans certains cas, il est possible de mettre en évidence le groupement nitroso par la réaction de Liebermann (21) ou le groupement oximino par l'essai de Bamberger (22) ; certains nitrosochlorures donnent les deux réactions, ce qui ne prouve pas, à coup sûr, qu'ils sont constitués par un mélange d'un composé nitrosé bimoléculaire et d'une oxime chlorée ; nous trouvons dans la littérature (23) des exemples de conversion, par chauffage du dimère, en oxime chlorée ; or, la réaction de Bamberger étant effectuée par chauffage du nitrosochlorure avec de l'acide chlorhydrique concentré, le dimère peut, lors de cette opération, se convertir en oxime chlorée. Ces essais ne peuvent donc donner que des indications assez peu sûres. L'étude des spectres des nitrosochlorures en lumière ultraviolette ou infrarouge devrait donner des précisions plus certaines. Prill (24) a, en effet, étudié le spectre du nitrosochlorure de l'isobutylène en lumière ultraviolette et décelé la présence du groupement nitroso.

Les nitrosochlorures possèdent un atome de chlore assez mobile et présentent de ce fait une grande réactivité envers certains réactifs ; il est notamment possible d'enlever quantitativement l'atome de chlore par action d'amines telles que la pipéridine, la cyclohexylamine avec, comme résultat, soit la formation de nitrolamines, souvent utiles pour caractériser des hydrocarbures éthyléniques, soit simplement une déshydrochloruration.

Certains nitrosochlorures, particulièrement réactifs, réagissent avec les alcools en échangeant leur atome de chlore contre un groupement alcoxyle ; dans d'autres cas, il est nécessaire d'utiliser un alcoxyde de sodium pour aboutir à ce résultat.

La possibilité de préparer des amines à partir des nitrosochlorures fut signalée par Tonnies (25), qui effectua la réduction des nitrosochlorures de l'amylène et de l'anéthol sans donner de précisions sur les conditions opératoires et sur la nature des amines obtenues. Schmidt (19), en traitant le nitrosochlorure du triméthyléthylène par le zinc en milieu acétique chaud, n'aboutit qu'à un échec. L'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures débute en 1949 avec les travaux de M. Perrot et ses élèves, Holbein (10), Cabut (12), Wodey (11), Calvez (13), le

catalyseur utilisé étant le nickel de Raney, le méthanol s'avérant le meilleur solvant d'hydrogénation. Le comportement du nitrosochlorure se traduit par l'hydrogénolyse de l'atome de chlore et la réduction du groupement nitroso ou oximino. Il se forme très souvent du chlorure de nickel qui empoisonne le catalyseur et diminue fortement le rendement. Les hydrogénations effectuées à pression et température ordinaires par Holbein ont donné quelquefois de mauvais résultats ; il s'avérait donc nécessaire d'opérer sous pression et à des températures plus élevées, variant naturellement avec la fragilité des nitrosochlorures ; ce fut l'objet des travaux de Wodey et Cabut qui obtinrent de meilleurs résultats.

Wodey a, d'autre part, effectué la réduction des nitrosochlorures par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther anhydre ; cette méthode élimine la possibilité de réaction du nitrosochlorure avec le méthanol.

Mettant à profit les résultats obtenus par les différents auteurs cités, nous avons préparé et étudié en détail des nitrosochlorures nouveaux et approfondi l'étude de nitrosochlorures déjà connus.

Notre travail comportera les chapitres suivants :

I. Préparation du chlorure de nitrosyle. Méthodes analytiques.

II. Action du chlorure de nitrosyle sur quelques diaryl-1-2 alcènes.

III. Action du chlorure de nitrosyle sur quelques diaryl-1-3 alcènes.

IV. Action du chlorure de nitrosyle sur quelques diaryl-1-1 éthylènes.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU CHLORURE DE NITROSYLE MÉTHODES ANALYTIQUES

PRÉPARATION DU CHLORURE DE NITROSYLE

Nous avons utilisé deux méthodes :

1. Nous avons employé la méthode de Girard et Pabst (26) par réaction du chlorure de sodium sur le sulfate acide de nitrosyle (hydrogénosulfate de nitrosonium) à une température ne dépassant pas 60°. Le chlorure de nitrosyle est purifié par passage sur une colonne de chlorure de potassium humide (2,5 % d'eau), puis sur une colonne de chlorure de calcium.

2. Disposant de bis-dioxyde d'azote, appelé habituellement peroxyde d'azote pour plus de commodité, nous avons pu réaliser la synthèse du chlorure de nitrosyle d'après la méthode de Whittaker, Lundstrom et Merz (27) qui consiste à le faire distiller sur du chlorure de potassium humidifié à 2,5 %. La réaction suivante a lieu :

$$N_2O_4 + KCl \rightarrow NOCl + KNO_3$$

L'appareillage se compose d'un ballon à col rodé, surmonté d'une colonne de chlorure de potassium à la suite de laquelle se trouvent une colonne de chlorure de calcium et un condenseur à serpentin refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone à — 40°. Le peroxyde d'azote est placé dans le ballon et distillé par chauffage à l'aide d'un bain d'eau tiède maintenu à 28°. Le chlorure de nitrosyle se liquéfie dans le condenseur. Le produit brut obtenu est purifié par distillation à travers une colonne de chlorure de potassium qui arrête les traces de peroxyde d'azote éventuellement entraîné puis à travers une colonne de chlorure de calcium qui élimine les traces d'eau.

Analyse. — Nous avons utilisé la méthode décrite par Devin (28). 0,7525 g de chlorure de nitrosyle est hydrolysé par de la potasse 10 N à 0° dans un flacon à col rodé contenant de l'air pour oxyder le monoxyde d'azote éventuellement formé. On obtient une solution de chlorures, nitrites et nitrates qu'on étend à 250 cm³.

Exemple d'analyse d'un produit obtenu :

Dosage du chlore :

Prise d'essai : 5 cm³ ; $AgNO_3$ (0,04 N) : 5,75 cm_3 ; soit 54,25 % Cl

Dosage de l'azote (méthode de Dewarda) :

Prise d'essai : 50 cm_3 ; H_2SO_4 (0,1 N) : 22,51 cm³ ; soit 20,93 % N

Calculé pour NOCl : 54,19 % Cl ; 21,37 % N.

Le chlorure de nitrosyle obtenu est à 98 % de pureté.

MÉTHODES ANALYTIQUES

Dosage de l'azote.

Nous avons employé la semi-microméthode de Kjeldahl. La minéralisation est faite dans un matras à l'aide d'acide sulfurique concentré

(10 cm^3), en présence de catalyseur au sulfate de cuivre ($CuSO_4$ 10 % ; K_2SO_4 90 %) ou au sélénium (Se 0,1 g ; K_2SO_4 1 g).

Dans le cas où la substance possède des groupements nitroso, oximino ou pipéridino, on procède à sa réduction par l'acide iodhydrique en tube scellé à 180°, pendant douze heures, avant de la soumettre à la digestion sulfurique (29). (Résultats faibles avec les nitrosochlorures).

Dosage du chlore.

Le chlore est dosé par potentiométrie, sous forme d'anion chlorure, par le nitrate d'argent. Pour faire passer quantitativement l'élément chlore sous forme d'anion chlorure, nous avons utilisé quatre méthodes différentes selon la mobilité de cet élément dans les nitrosochlorures préparés :

1. par action de l'alcool méthylique sur le nitrosochlorure, l'élément chlore étant éliminé sous forme d'acide chlorhydrique ;

2. par chauffage du nitrosochlorure avec une solution de méthoxyde de sodium pendant une heure au bain-marie, l'élément chlore étant libéré sous forme de chlorure de sodium pulvérulent ;

3. par chauffage du nitrosochlorure avec la pipéridine en solution benzénique pendant une heure au bain-marie, l'élément chlore étant libéré sous forme de chlorure de pipéridinium cristallisé qu'on extrait à l'eau ;

4. par minéralisation par le peroxyde de sodium dans la bombe de Parr (30).

Dosage des groupements méthoxyle et éthoxyle.

Ce dosage a été effectué par la méthode de Zeisel modifiée par Vieböck (31).

Dosage des doubles liaisons éthyléniques.

Nous avons utilisé deux méthodes :

1. La méthode de MacIhliney (32) par réaction du brome sur le composé éthylénique en solution dans le tétrachlorure de carbone à l'obscurité. Cette méthode permet de distinguer le brome consommé par les réactions d'addition de celui consommé par les réactions de substitution, ce dernier étant mis en évidence par la formation d'acide bromhydrique. Cette méthode n'est vraiment valable que dans le cas où il y a peu de brome substitué.

2. La méthode de semi-microhydrogénation en solution dans l'acide acétique en présence du catalyseur de Baker (charbon renfermant 5 % de palladium). On mesure le volume d'hydrogène fixé. Les valeurs données sont ramenées aux conditions normales.

Dosage des atomes d'hydrogène actif.

Nous avons utilisé la méthode de Zerevitinov (33) qui consiste à faire réagir l'iodure de méthylmagnésium sur la substance ; la présence

d'un atome d'hydrogène actif est mise en évidence par la mise en liberté de méthane dont on mesure le volume.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Les microanalyses du carbone et de l'hydrogène ont été effectuées à l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, au Laboratoire de Microanalyse organique élémentaire du C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur J. Colonge, Directeur de l'Ecole.

Spectres infrarouges et ultraviolets.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 521 à double faisceau à la Faculté des Sciences de Neuchâtel dans le Laboratoire de Chimie organique dirigé par Monsieur le Professeur Jacot-Guillarmod.

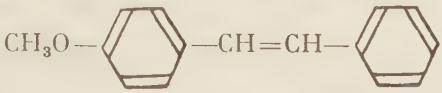
Les spectres ultraviolets ont été enregistrés à Neuchâtel également, sur un appareil Unicam SP. 800.

CHAPITRE DEUXIÈME

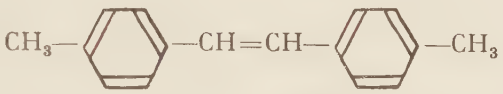
ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR QUELQUES DIARYL-1-2 ALCÈNES

Nous avons connaissance de quelques recherches effectuées dans ce domaine. Tilden et Forster (18) préparent le nitrosochlorure du stilbène en opérant à — 10° en solution dans le chloroforme. Cette synthèse reprise par M. R. Perrot (9), puis par Holbein (10), fournit le nitrosochlorure avec un rendement de 70%. Continuant leurs recherches dans la série du stilbène, ces auteurs préparent facilement avec de bons rendements les nitrosochlorures des composés éthyléniques suivants :

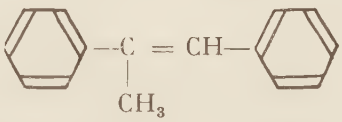
p-méthoxystilbène



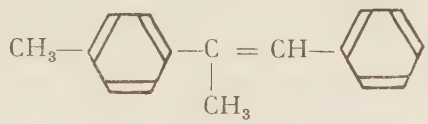
p-*p*'-diméthylstilbène



α-méthylstilbène

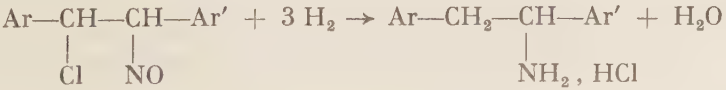


α-*p*-diméthylstilbène



M. R. Perrot et Holbein étudient pour la première fois en 1949 le comportement des nitrosochlorures à l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney ou de platine d'Adams. Réalisée avec succès pour les nitrosochlorures styroléniques, l'hydrogénation est très difficile avec les nitrosochlorures stilbéniques lorsqu'elle est effectuée à pression et température ordinaires : les auteurs ont retrouvé, après l'opération, le nitrosochlorure inchangé. En tiédissant légèrement, une fraction d'hydrocarbure non saturé provenant de la décomposition du nitrosochlorure est récupérée tandis que la solution est verte et renferme des cations nickel : ici encore, l'hydrogénation n'a pas lieu. La réduction faite en présence de platine d'Adams n'a pas donné de meilleurs résultats.

Disposant d'un appareil hydrogénation sous pression, M. R. Perrot et Wodey (34) reprennent l'étude de quelques-uns de ces nitrosochlorures. En opérant sous une pression de 50 kg et à une température de 40° à 50°, ces auteurs arrivent à réduire les nitrosochlorures en amines par hydrogénolyse de l'atome de chlore et réduction du groupement nitroso selon le schéma :

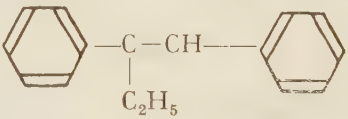


Dans les produits d'hydrogénation des nitrosochlorures du stilbène et du *p*-méthoxystilbène, ils ont également isolé du dibenzyle et du *p*-méthoxydibenzyle.

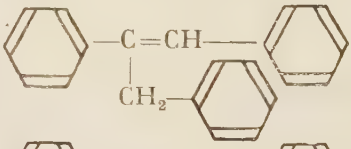
Ces mêmes chercheurs effectuent également la réduction de ces nitrosochlorures par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther anhydre et obtiennent sans difficulté les amines correspondantes qu'ils synthétisent par une autre voie afin de déterminer avec certitude la structure des nitrosochlorures obtenus.

Nous avons repris la préparation de deux nitrosochlorures déjà décrits, à savoir ceux de l'α-méthylstilbène et de l'α-*p*-diméthylstilbène, afin d'en approfondir l'étude qui nous semblait jusqu'ici à peine ébauchée. Nous avons développé ces recherches et les avons étendues à d'autres exemples :

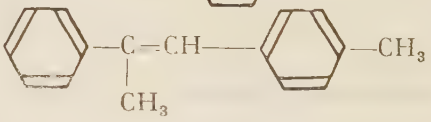
α-éthylstilbène



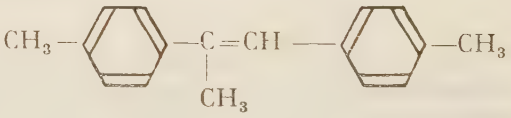
α-benzylstilbène



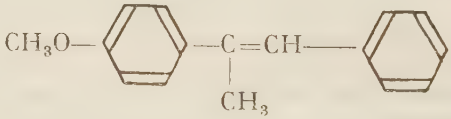
α-*p'*-diméthylstilbène



α-*p*-*p'*-triméthylstilbène

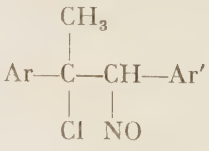


α-méthyl *p*-méthoxy-stilbène

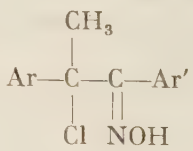


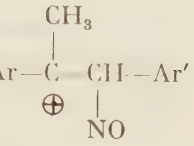
Tous ces composés éthyléniques possèdent en α un groupement CH_3— , ou C_2H_5— , ou —CH_2—C_6H_5 .

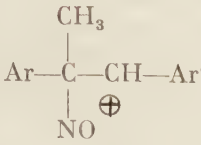
En ce qui concerne l'addition du chlorure de nitrosyle, elle suivra la règle de Markovnikov, puisque les deux atomes de carbone de la double liaison sont inégalement substitués, et donnera un nitrosochlorure ayant la structure suivante :



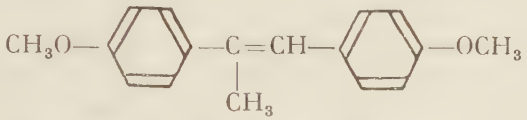
ou



D'ailleurs, l'attaque du groupement électrophile NO^+ donnera naissance de préférence au carbocation tertiaire, 

plutôt qu'au carbocation secondaire  moins stable.

Nous avons aussi étudié l'action du chlorure de nitrosyle sur l'α-méthyl *p-p'*-diméthoxystilbène



mais nous n'avons pas réussi à isoler le nitrosochlorure. Nous pouvons penser que cet échec est dû à la présence des groupements OCH_3 sur les noyaux benzéniques. La présence de ces groupements confère à la molécule une plus grande réactivité, mais le nitrosochlorure, probablement trop instable, ne peut pas être isolé, même en opérant à basse température.

Déjà, le nitrosochlorure de l'α-méthyl *p*-méthoxystilbène se forme rapidement à basse température et s'altère plus vite que les autres nitrosochlorures de cette série.

Propriétés des nitrosochlorures.

Les nitrosochlorures que nous avons préparés ont été obtenus facilement, en général avec de bons rendements. Ce sont des solides cristallisés incolores, se décomposant en brunissant au voisinage de la température de fusion, avec un vif dégagement gazeux.

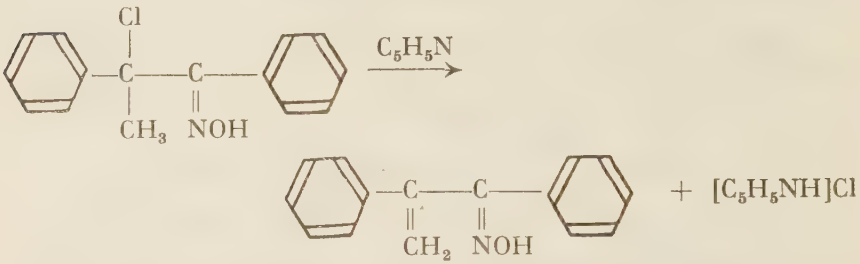
Ils présentent cependant une certaine stabilité à la température ordinaire, ce qui en facilite l'étude.

Nous avons étudié la mobilité de l'atome de chlore à l'égard des réactifs nucléophiles et particulièrement des amines et des alcools qui possèdent des doublets non partagés. Dans la molécule de nitrosochlorure, l'effet inductif attractif exercé par l'atome de chlore crée une déficience électronique sur l'atome de carbone avec renforcement de son caractère électrophile ; l'attaque nucléophile soit de l'amine, soit de l'alcool, s'en trouve facilitée.

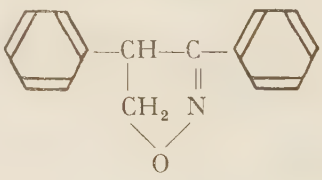
La majeure partie de nos recherches concerne le nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène et celui de l'α-benzylstilbène.

Action de la pyridine.

Ces nitrosochlorures réagissent avec la pyridine avec élimination quantitative de l'atome de chlore sous forme de chlorure de pyridinium. La littérature signale des exemples de l'action de cette base sur des nitrosochlorures, notamment dans la série terpénique (35, 36), avec obtention d'oximes non saturées. Nous n'avons fait une étude approfondie que dans le cas du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène que nous pouvions obtenir en grande quantité. Nous avons alors pensé, dans le cas qui nous intéresse, à la possibilité de la réaction suivante

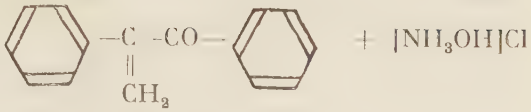


avec formation de l'oxime de la méthylènedésoxybenzoïne (37). Nous avons aussi envisagé la cyclisation de cette oxime et la formation de la diphényl-3-4 isoxazoline



Nous avons obtenu un produit fondant à 115°, dont l'analyse élémentaire et la masse moléculaire correspondent bien à l'une ou l'autre des structures proposées ; l'étude du spectre infrarouge a révélé la présence d'un groupement OH et le dosage de l'hydrogène actif d'après la méthode de Zerevitinov l'a prouvé ; d'autre part, le produit donnant la réaction de Bamberger, caractéristique du groupement oximino, nous sommes bien en présence de l'oxime de la méthylènedésoxybenzoïne et pouvons donc exclure la forme cyclique.

Dans la littérature, nous trouvons décrite la méthylènedésoxybenzoïne, mais son oxime n'est pas mentionnée ; nous avons essayé de synthétiser cette dernière en utilisant les méthodes habituelles d'oximation, mais dans aucun cas nous n'avons obtenu le produit désiré. Nous nous sommes alors proposé de soumettre notre produit à l'hydrolyse acide dans le but d'obtenir la méthylènedésoxybenzoïne selon le schéma :

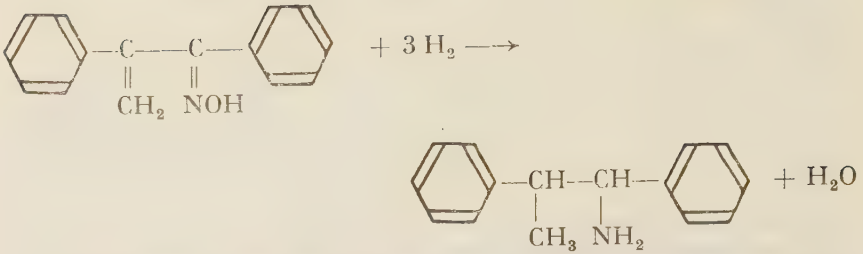


Nous avons obtenu une huile dans laquelle nous avons identifié la cétone formée par sa dinitro-2-4 phénylhydrazone. Nous avons, d'autre part, préparé la méthylènedésoxybenzoïne selon les indications de Fiesselmann et Ribka (38) et sa dinitro-2-4 phénylhydrazone qui n'a pas donné de dépression du point de fusion en mélange avec celle obtenue précédemment. Ce résultat semble donc bien prouver encore que l'action de la pyridine sur le nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène donne naissance à l'oxime de la méthylènedésoxybenzoïne.

Nous avons remarqué que cette oxime semble se transformer partiellement si on la soumet à la distillation sous pression réduite ; après l'opération, on obtient non seulement le produit fondant à 115°, mais une autre substance fondant à 96°,5-99° qu'il est difficile de séparer à l'état pur à cause de sa plus grande solubilité dans les solvants. Ces deux produits ont une forme cristalline nettement différente, ce qui est un guide intéressant au cours des cristallisations fractionnées qu'il faut effectuer pour les séparer. Nous avons pensé que ce nouveau produit pouvait être un isomère du produit fondant à 115° ; la réaction de Bamberger est positive, mais l'analyse élémentaire, la détermination de la masse moléculaire, ainsi que l'étude du spectre infrarouge indiquent la présence probable d'impuretés ; les spectres d'absorption en lumière ultraviolette des deux substances sont par contre semblables. Nous n'avons pas pu faire une étude plus approfondie de cette nouvelle substance que nous ne pouvions pas obtenir en grande quantité. Nous ne pouvons donc pas lui attribuer fermement une structure.

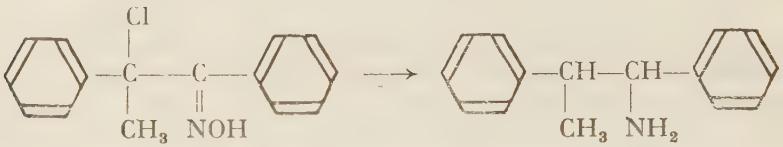
La réduction du produit fondant à 115° ne nous a pas apporté de preuve supplémentaire à l'hypothèse de sa structure, comme on aurait pu s'y attendre. Nous avons procédé, d'une part à la réduction de ce produit par l'aluminohydrure de lithium, d'autre part à l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney. La réduction par l'aluminohydrure de lithium étant sélective, puisqu'elle garde inaltérées les doubles liaisons éthyléniques, nous n'avons donc que réduction du groupement oximino d'après le schéma :

Par contre, l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney, vers 80°, sous pression, conduit à une amine différente puisque la double liaison se sature suivant l'équation :



Effectivement, les deux dérivés benzoylés préparés selon la méthode de SCHOTTEN-BAUMANN (39) sont différents.

On aurait pu espérer que la dernière amine citée pût être obtenue aussi par réduction du nitrosochlorure au moyen de l'aluminohydrure de lithium



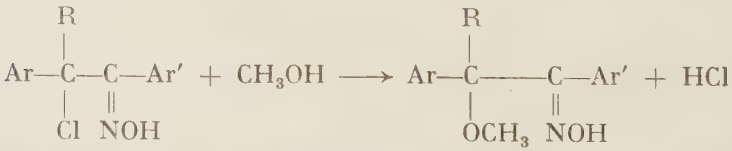
Or, les dérivés benzoylés obtenus semblent différents par leur point de fusion, mais ont la même composition centésimale. Il s'agit d'un mélange de diastéréoisomères que nous n'avons pas pu séparer par cristallisation.

L'action de la pyridine a été aussi essayée sur les autres nitrosochlorures stilbéniques que nous avons préparés, mais le plus souvent nous avons obtenu des huiles ; l'hydrogénation catalytique de ces huiles ne nous a pas donné d'indications utiles permettant de déterminer la structure des substances formées.

La pipéridine et la cyclohexylamine qui, habituellement, servent à caractériser les nitrosochlorures par formation de nitrolamines, ont éliminé quantitativement l'atome de chlore sous forme de chlorhydrate de la base, mais ne nous ont pas donné les dérivés désirés.

Action de l'alcool méthylique.

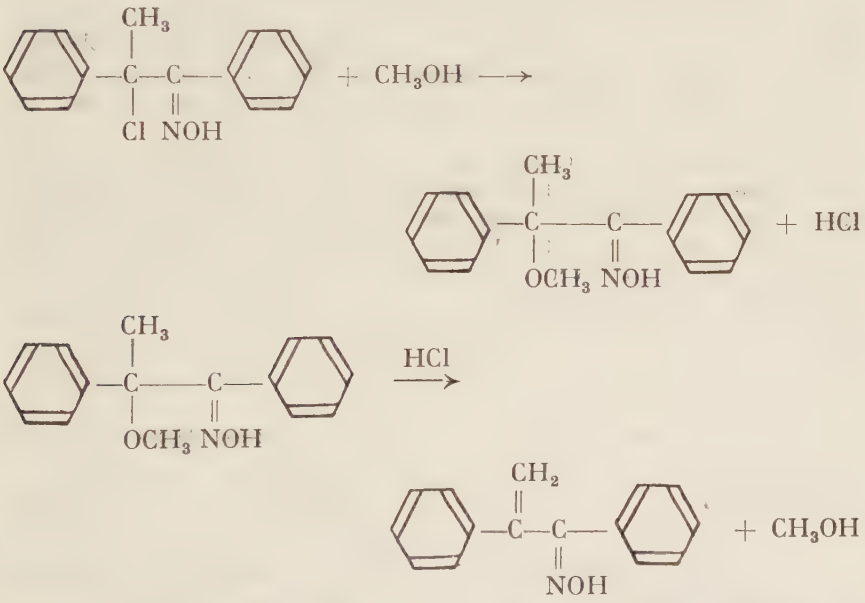
Les nitrosochlorures stilbéniques (sauf celui du stilbène et ceux du type plus général Ar—CH=CH—Ar') réagissent avec le méthanol, avec libération quantitative de l'atome de chlore qui se trouve remplacé par le groupement méthoxyle selon le schéma :



La dissolution du nitrosochlorure dans le méthanol n'est pas immédiate ; il faut agiter le mélange réactionnel pendant 15 à 30 minutes avant de le verser dans de l'eau pour faire précipiter le dérivé méthoxylé.

Etudiant de plus près le comportement du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène envers le méthanol, réaction conduisant à l'oximino-1 méthoxy-2 diphényl-1-2 propane, nous avons constaté que si ce dérivé méthoxylé se forme quasi quantitativement lorsque l'opération est effectuée à la température ordinaire, il n'en est pas de même si l'on opère à la température du méthanol bouillant ; nous avons constaté que par chauffage le produit brut obtenu se présente comme s'il n'était que partiellement méthoxylé (40). Nous avons alors procédé à une série d'essais dans le méthanol chaud en faisant varier la durée de la réaction : le produit brut obtenu après chaque opération a été dosé et nous avons pu tracer la courbe du pourcentage de OCH_3 en fonction du temps ; au bout de trois heures par exemple, il ne reste plus que 6 % de dérivé méthoxylé. Nous pensons que le dérivé méthoxylé est altéré par la présence du chlorure d'hydrogène ; par contre, il ne semble pas qu'il y ait, dans ces conditions, hydrolyse du groupement oximino puisque les dosages effectués sur les produits obtenus ont accusé une augmentation de la teneur en azote.

Nous pouvons donc proposer la suite de réactions ci-après :



Il y a d'abord formation du dérivé méthoxylé ; la présence de chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel provoque une déméthoxylation par suite du départ intramoléculaire d'une molécule de méthanol.

Afin de donner une preuve certaine de l'action du chlorure d'hydrogène sur le dérivé méthoxylé, nous avons placé ce dernier, isolé au préalable à l'état pur, dans une solution méthylique de chlorure d'hydrogène dont la concentration était la même que celle obtenue lors de l'action du méthanol sur le nitrosochlorure ; nous avons recommencé une série

d'essais en faisant varier la durée de chauffage et avons obtenu la même courbe que précédemment (voir page 54).

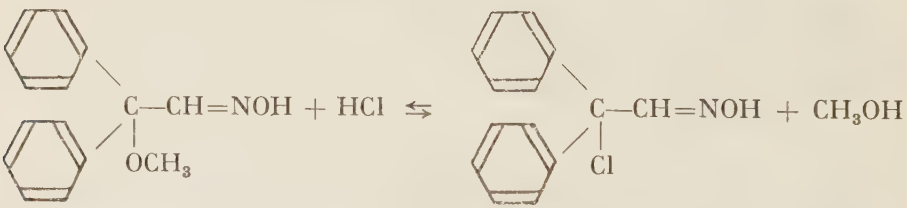
Dans le cas où l'on utilise une solution méthylique plus concentrée en chlorure d'hydrogène, le pourcentage en OCH_3 pour une durée de chauffage déterminée est bien plus faible ; la déméthoxylation est donc non seulement fonction du temps, mais aussi de la concentration en chlorure d'hydrogène.

D'après ces résultats, il semble donc que le schéma réactionnel indiqué précédemment traduise bien ce qui se passe effectivement. Signalons que la cristallisation des produits obtenus lors de ces opérations nous a fourni un produit fondant à 112°, ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec celui obtenu par action de la pyridine sur le nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène. Il se forme donc encore, dans ce cas, l'oxime de la méthylènedésoxybenzoïne.

Nous avons aussi étudié la stabilité du dérivé méthoxylé à l'égard d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, d'une solution éthérée de chlorure d'hydrogène et d'une solution méthylique de soude caustique.

En traitant le dérivé méthoxylé par une solution bouillante d'acide chlorhydrique 5 N, nous avons constaté que le groupement méthoxyle était touché, ainsi que le groupement oximino que nous avons retrouvé dans la solution sous forme de chlorure d'hydroxylammonium ; parmi les produits d'hydrolyse, nous avons identifié l'acétophénone par sa semicarbazone.

Nous avons essayé d'appliquer au dérivé méthoxylé la méthode de déméthoxylation chlorurante par le chlorure d'hydrogène en milieu éthéré, réaction découverte dans notre laboratoire (41) ; cette méthode est utilisable dans le cas du diphényléthylène dont le nitrosochlorure réagit très facilement avec l'alcool pour donner un dérivé méthoxylé reconvertible en nitrosochlorure



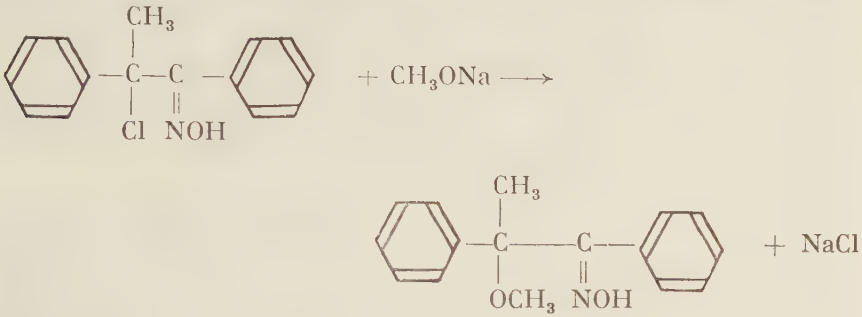
Nous n'avons pas observé la transformation attendue. La majeure partie du dérivé méthoxylé de départ est retrouvée inchangée.

Quant à l'action d'une solution méthylique de soude à l'ébullition, nous avons pu constater que le dérivé méthoxylé était un peu altéré, mais il est toutefois possible de récupérer la majeure partie du produit à l'état presque pur sans qu'il soit nécessaire de le cristalliser.

Action du méthoxyde de sodium.

D'une manière générale, les dérivés méthoxylés peuvent aussi être préparés par action du méthoxyde de sodium sur les nitrosochlorures

(9, 14). Holbein avait essayé d'appliquer cette méthode de préparation au nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène dans le but d'avoir la réaction suivante :

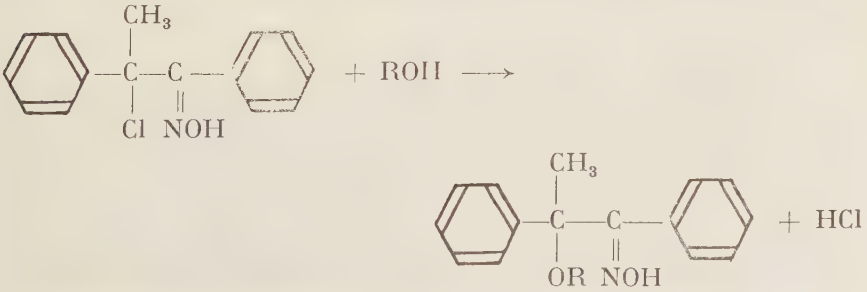


L'auteur avait rencontré de sérieuses difficultés quant à l'obtention du dérivé méthoxylé pur, le produit brut résultant de l'opération étant un mélange de plusieurs substances. Reprenant cette étude, Marc Berger, un autre chercheur de notre laboratoire, avait remarqué que les résultats obtenus n'étaient pas toujours concordants ; en utilisant des solutions plus concentrées de méthoxyde et en augmentant la durée de chauffage, il obtenait des produits s'éloignant de plus en plus du dérivé méthoxylé. Les essais que nous avons nous-mêmes effectués tant à froid qu'à chaud ne nous ont donné que des substances partiellement méthoxylées desquelles il a été difficile d'extraire le dérivé méthoxylé pur, toujours souillé, entre autres, par le produit résultant de la déméthoxylation, produit dont nous avons parlé précédemment.

La conclusion que nous avons déduite de tous ces essais est la suivante : le dérivé méthoxylé ne peut être obtenu dans de bonnes conditions qu'en opérant avec le méthanol à température ordinaire. Nous avons mis à profit cette expérience pour l'obtention des dérivés méthoxylés des autres nitrosochlorures que nous avons préparés dans cette série.

Action des autres alcools.

Nous avons étudié l'action d'autres alcools que dans le cas du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène que nous pouvions obtenir facilement. Les résultats n'ont pas toujours été ceux que nous attendions. Il semblerait évident que la réaction fût conforme au schéma suivant :

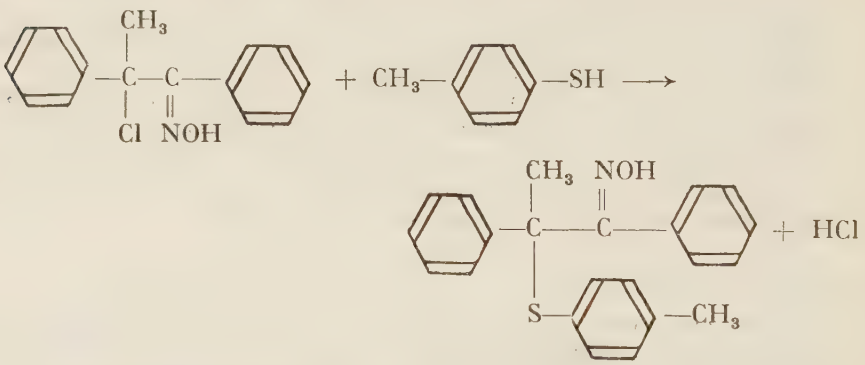


valable pour d'autres nitrosochlorures, comme celui du diphényl-1-1 éthylène (11) par exemple. Les conditions opératoires sont aussi sévères que pour l'obtention du dérivé méthoxylé, c'est-à-dire qu'il faut effectuer la dissolution du nitrosochlorure dans l'alcool à la température ordinaire. Même dans ces conditions, il ne nous a pas toujours été possible d'isoler le dérivé alcoxylé correspondant. Nous avons pu obtenir à l'état pur les dérivés correspondant à l'action des alcools éthylique, allylique et phényléthylique. Dans le cas des alcools propylique, isopropylique, butylique normal, propargylique et tétrahydrofurfurylique, nous n'avons obtenu que des produits impurs.

Si l'opération est effectuée avec les alcools chauds, on n'obtient pas du tout les dérivés alcoxylés par suite de la présence du chlorure d'hydrogène comme dans le cas de l'action du méthanol ; il se forme généralement un produit ayant un point de fusion peu net, prouvant la présence probable de plusieurs substances. Nous avons notamment isolé, après cristallisation lors d'une opération avec l'alcool isopropylique, les deux produits fondant respectivement à 115° et 96°,5-99°, identiques à ceux obtenus par action de la pyridine sur le nitrosochlorure.

Action des thiophénols.

Cette étude n'a été faite qu'avec le nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène. Les para- et méta-thiocrésols réagissent suivant la réaction :

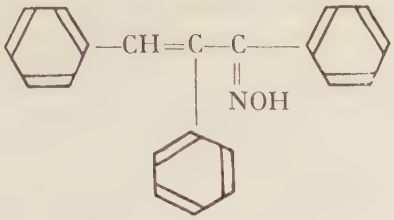


Le phénylméthanethiol (benzylmercaptan), par contre, ne nous a pas donné de produit solide.

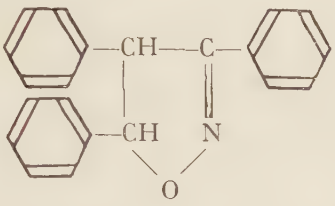
Etude d'un cas particulier.

L'importance des résultats que nous avons obtenus de l'action des alcools dans le cas du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène nous a incitée à étudier d'autres exemples, c'est pourquoi nous donnons les résultats de l'action du méthanol sur le nitrosochlorure de l'α-benzylstilbène. Le dérivé méthoxylé est soumis à l'action du chlorure d'hydrogène en solution dans le méthanol, il se produit une déméthoxylation qui nous permet d'isoler un produit ne possédant plus de groupement méthoxyle,

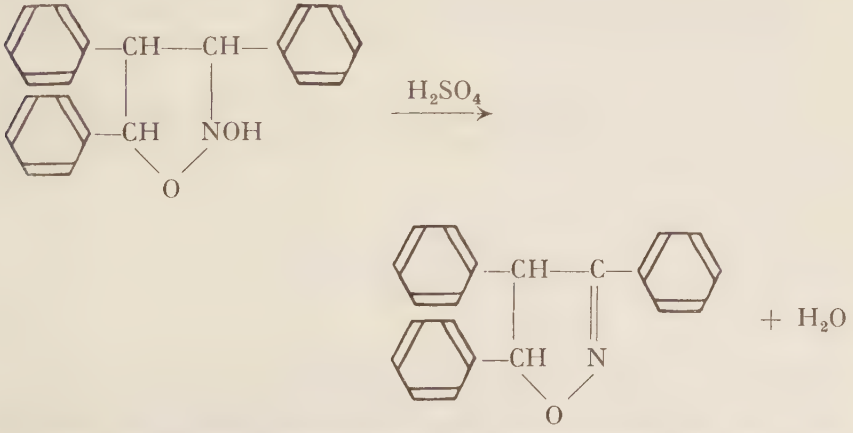
mais dont le point de fusion correspond à celui de l'oxime de l'α-phényl-chalcone



ou de la triphényl-3-4-5 isoxazoline

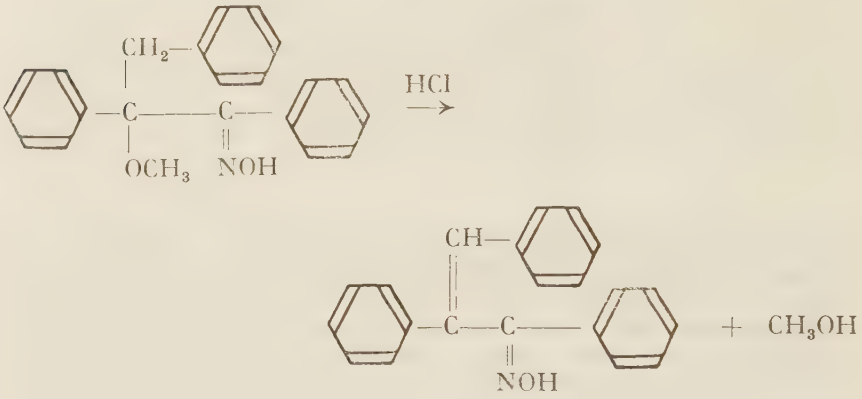


Knoevenagel et Weissgerber (42) obtiennent effectivement ce produit par action du chlorure d'hydroxylammonium en milieu pyridinique sur l'α-phénylchalcone. Les auteurs avaient émis l'hypothèse de la possibilité de la forme isoxazoline, car le produit obtenu n'était soluble ni dans les acides, ni dans les bases. Blatt et Stone (43) indiquent avoir obtenu l'oxime de l'α-phénylchalcone par chauffage prolongé de la cétone avec le chlorure d'hydroxylammonium dans l'alcool. Kohler et Barrett (44), par contre, signalent avoir obtenu la triphényl-3-4-5 isoxazoline par déshydratation de la triphényl-3-4-5 hydroxyisoxazolidine par l'acide sulfurique concentré selon le schéma :



Nous avons refait la préparation de Knoevenagel et nous avons constaté que le produit ne se laisse pas attaquer par l'acide chlorhydrique

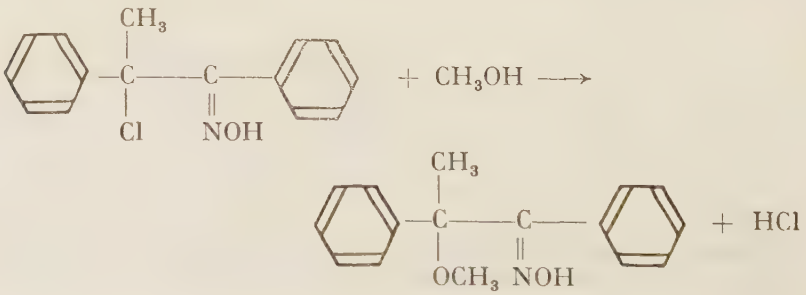
et, de ce fait, nous avons eu une réaction de Bamberger négative ; ceci pourrait donc mettre en doute l'existence d'un groupement oximino. Cependant, deux autres faits viennent confirmer la présence probable de ce groupement ; l'étude du spectre infrarouge a montré l'existence d'un groupement OH et le dosage de l'hydrogène actif l'a confirmé. Le produit obtenu par Knoevenagel ainsi que celui obtenu par nous-mêmes à partir du dérivé méthoxylé correspondent bien à l'oxime de l'α-phénylchalcone et non à la triphényl-3-4-5 isoxazoline. Pour expliquer la formation de cette oxime à partir du dérivé méthoxylé, nous pouvons admettre l'élimination intramoléculaire d'une molécule de méthanol sous l'action du chlorure d'hydrogène selon la réaction :

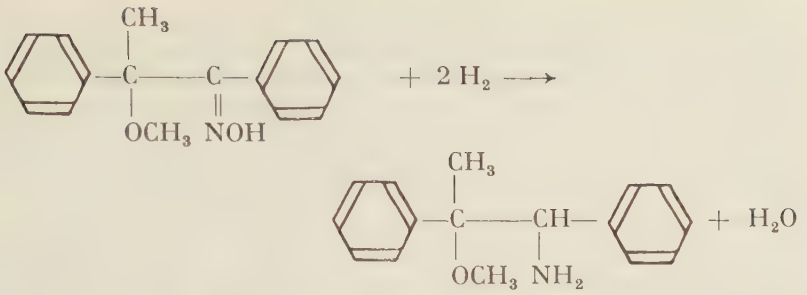


Hydrogénation catalytique des nitrosochlorures.

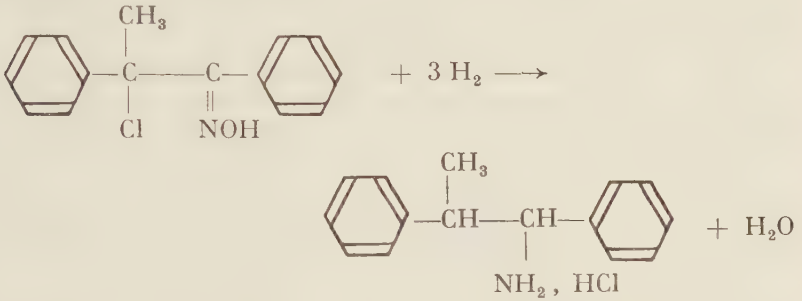
Nous avons procédé à l'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures sous pression, en présence de nickel de Raney, dans le méthanol. Les nitrosochlorures réagissant avec le méthanol, nous avons plusieurs réactions possibles :

a) une partie du nitrosochlorure réagit avec le solvant en donnant le dérivé méthoxylé, puis ce dernier est réduit ; nous avons les deux réactions suivantes :

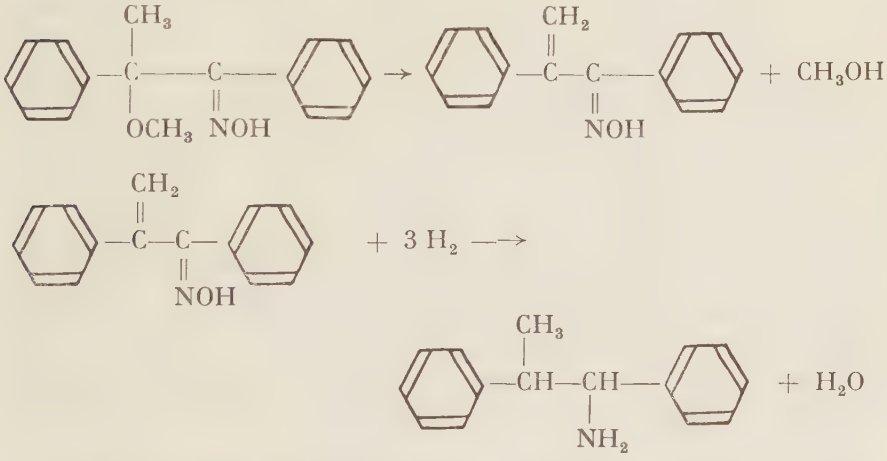


I 

b) l'autre partie du nitrosochlorure se trouve hydrogénée avant d'avoir réagi avec le méthanol :

II 

c) le dérivé méthoxylé perd de l'alcool méthylique et est ensuite hydrogéné :



Nous obtenons, en général, un mélange d'amines que nous caractérisons par leur dérivé benzoylé, mais il n'est pas toujours facile d'isoler des produits purs. Les difficultés se trouvent accrues par le fait qu'il y a des diastéréoisomères dont la séparation est très délicate et le plus

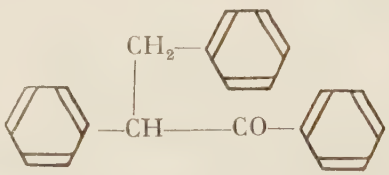
souvent impossible. Le nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène a déjà été hydrogéné par Wodey (34, 45) qui a isolé le dérivé benzoylé correspondant à l'amine obtenue suivant la réaction II. Nous avons refait cette hydrogénation et avons constaté que la réaction II n'est pas la seule à se faire et que la réaction I est même prépondérante. En effet, nous avons obtenu dans une opération une amine renfermant 10,23 % de groupement méthoxyle, la teneur étant de 12,86 dans l'amine méthoxylée.

Pour éviter cette réaction du nitrosochlorure avec le méthanol, nous avons essayé d'utiliser d'autres solvants, mais les rendements sont moins bons quand ils ne sont pas nuls. Nous avons, en particulier, hydrogéné le nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène au sein du cyclohexane et celui de l'α-éthylstilbène dans le dioxane. Nous avons pu identifier les amines formées suivant la réaction II, mais il se forme une quantité importante de chlorure de nickel qui arrête l'hydrogénation, abaissant ainsi considérablement les rendements.

Il se forme aussi du chlorure de nickel lorsqu'on opère dans le méthanol. Pour éviter l'attaque du catalyseur par le chlorure d'hydrogène, nous avons introduit soit de la soude, soit de l'oxyde de magnésium, mais les rendements n'ont pas été améliorés d'une façon appréciable.

L'hydrogénation catalytique ne se fait jamais avec un rendement théorique. On recueille des fractions parfois importantes de produits non salifiés ; nous avons étudié quelques-uns de ces produits et isolé quelquefois des produits solides, plus faciles à identifier.

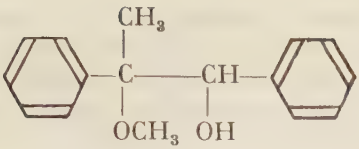
Dans le cas du nitrosochlorure de l'α-benzylstilbène, nous avons isolé la benzyldésoxybenzoïne :



Dans l'hydrogénation des nitrosochlorures de l'α-éthylstilbène et de l'α-*p*-diméthylstilbène, nous avons isolé les dérivés méthoxylés correspondants, formés intermédiairement et non totalement réduits.

Nous nous sommes surtout intéressés aux produits non salifiés obtenus lors de l'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène. Wodey (34) indique avoir obtenu une huile (E_1 = 135°-140°) qu'il n'a pas identifiée. Nous avons d'abord isolé le dérivé méthoxylé qui a probablement échappé à l'hydrogénation par suite de la désactivation du catalyseur.

Afin de nous débarrasser de tout produit azoté, nous avons soumis les produits non salifiés à une nouvelle hydrogénation. La substance obtenue après cette opération ne renferme plus d'azote et cristallise partiellement ; par filtration, nous avons isolé un produit présentant un point de fusion net (70°). Nous avons pensé attribuer à ce produit la formule :

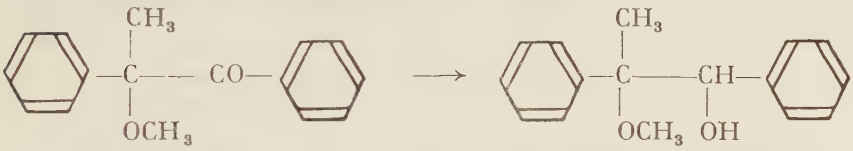


Il suffit d'imaginer une suite de réactions possibles :

a) formation du dérivé méthoxylé par action du méthanol sur le nitrosochlorure ;

b) hydrolyse du groupement oximino avec formation d'une cétone :

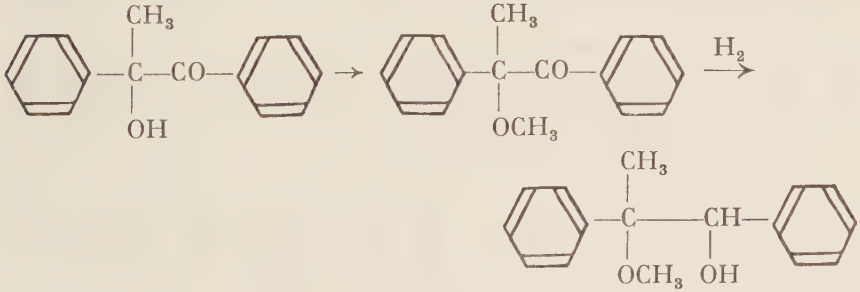
c) réduction de la cétone formée en alcool :



Ce produit serait donc le méthoxy-2 diphényl-1-2 propanol-1 (37).

L'analyse élémentaire, le dosage du groupement méthoxyle et la cryoscopie sont en accord avec cette formule ; l'étude du spectre infrarouge révèle la présence d'un groupement OH confirmée par le dosage de l'hydrogène actif d'après la méthode de Zerevitinov.

Nous avons essayé de synthétiser cette substance par une autre voie ; il semblait évident, pour cela, de procéder à la méthylation de la méthylbenzoïne, puis d'hydrogéner le produit obtenu selon la suite de réactions :



Holbein (10) avait déjà essayé, en vain d'ailleurs, d'obtenir l'éther méthylique de la méthylbenzoïne en utilisant la méthode de Fischer (46) par passage de chlorure d'hydrogène dans une solution méthylique de

l'hydroxycétone ; ce procédé, valable pour la méthylation de la benzoïne, s'est avéré inutilisable pour la méthylbenzoïne.

Nous avons essayé d'autres méthodes, notamment celle de Wren (47) utilisant l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent dans l'acétone bouillante : nous avons obtenu une huile partiellement méthoxylée qui nous a fourni, après hydrogénation, un produit liquide de point d'ébullition mal défini. Nous avons alors essayé l'action de l'amidure de sodium et de l'iodure de méthyle en solution benzénique, ainsi que l'action de l'hydrure de sodium et de l'iodure de méthyle en solution dans le dioxane sec : ceci nous a donné un produit faiblement méthoxylé ; au lieu d'employer l'iodure de méthyle, nous avons utilisé le sulfate de méthyle et avons obtenu dans ce cas des produits méthoxylés, mais après hydrogénation catalytique aucune substance solide n'est apparue.

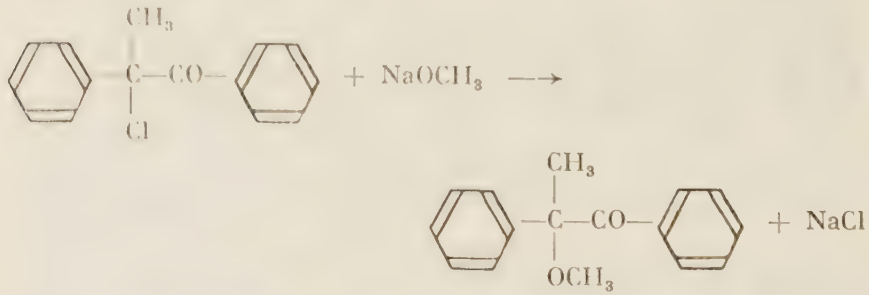
La méthode de méthylation des alcools par le diazométhane préconisée par Meerwein et Hinz (48) ne nous a pas donné de meilleurs résultats. D'ailleurs, les auteurs signalent que la présence d'un groupement carbonyle en α de la fonction alcool rend la molécule très réactive, mais l'éther méthylique n'est formé qu'en faible quantité ; le produit principal est constitué par un homologue de l'hydroxycétone de départ par suite de l'allongement de la chaîne ; Meerwein cite la réaction suivante :

$$C_6H_5-CO-CH_2OH \xrightarrow{CH_2N_2} C_6H_5-CH_2-CO-CH_2OH$$

Les essais que nous avons faits ne nous ont effectivement pas donné de produits bien définis.

Plus tard, Neeman et coll. (49) procèdent à la méthylation des alcools avec le diazométhane en présence d'acide fluoborique comme catalyseur. Nous avons expérimenté aussi cette méthode sans succès.

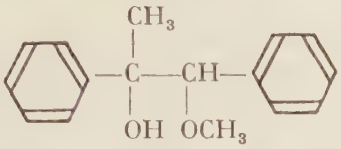
La méthylation de la méthylbenzoïne semblant ne pas avoir lieu, ou se passer d'une façon inattendue, nous avons essayé d'obtenir l'éther méthylique de ce cétone-alcool en partant de la mésochloro mésométhyldesoxybenzoïne en la soumettant à l'action du méthoxyde de sodium ; nous devrions avoir la réaction suivante :



L'atome de chlore est bien éliminé quantitativement, mais il n'est que partiellement remplacé par le groupement méthoxyle ; par hydrogénation du produit obtenu, nous n'avons isolé aucun produit solide.

Ne pouvant procéder à la synthèse du méthoxy-2 diphényl-1-2 propanol-1, nous avons préparé des produits de structure voisine que nous avons comparés avec notre substance.

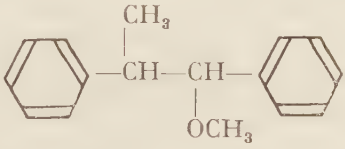
Nous avons ainsi préparé le diphényl-1-2 méthoxy-1 propanol-2



déjà isolé par Stevens, Weiner et Lenk (50) dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur la phényl-1 méthoxy-1 propanone.

Nous l'avons obtenu par réaction de Grignard entre le bromure de méthylmagnésium et l'éther méthylique de la benzoïne. Le produit obtenu fondant à 72° donne une dépression du point de fusion en mélange avec notre produit.

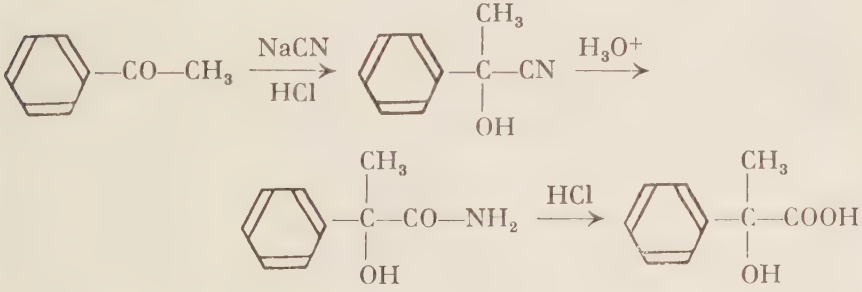
Nous avons aussi synthétisé l'éther méthylique du diphényl-1-2 propanol-1



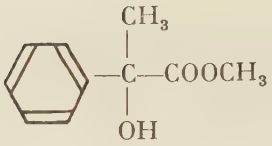
par méthylation de l'alcool au moyen de l'amidure de sodium et de l'iodure de méthyle. Le produit obtenu fusible à 102°,5 est nettement différent.

Notre substance ne possède donc ni l'une, ni l'autre de ces structures.

La littérature nous indique alors en 1959 la synthèse de la méthoxy-2 phényl-2 propiophénone. Cram (51) effectue toute une suite d'opérations pour y parvenir. Le produit de départ est l'acide atrolactique que nous avons préparé selon la méthode de Freudenberg, Todd et Seidler (52), à partir de l'acétophénone, selon le processus réactionnel suivant :

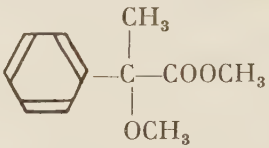


A partir de l'acide atrolactique, nous avons synthétisé l'ester méthylique

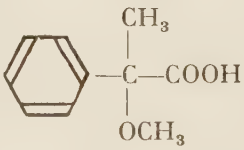


en utilisant la méthode de STEPHENSON (53).

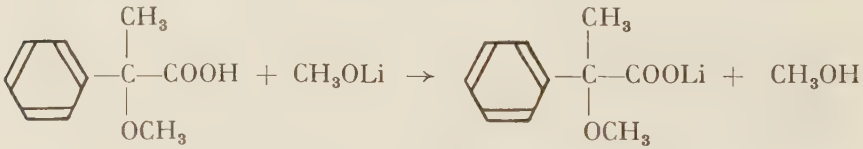
En suivant le mode opératoire décrit par CRAM, nous avons effectué la synthèse du méthoxy-2 phényl-2 propionate de méthyle



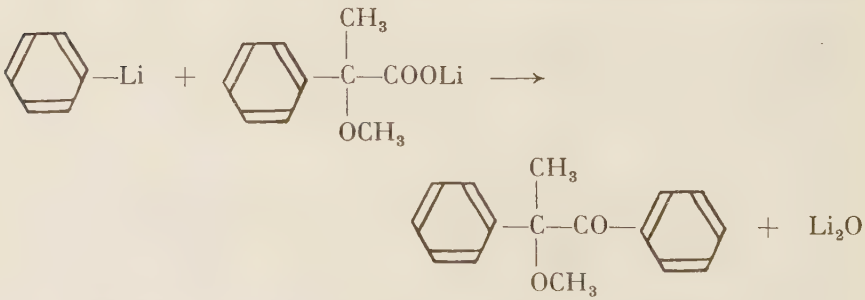
La méthylation est effectuée à l'aide de l'hydrure de sodium et de l'iodure de méthyle dans le dioxane sec. Le propionate obtenu après distillation est soumis à la saponification en vue d'obtenir l'acide méthoxy-2 phényl-2 propionique



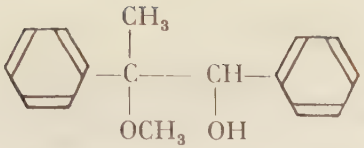
On prépare ensuite le sel de lithium de cet acide à l'aide d'une solution de méthoxyde de lithium selon la réaction :



On fait alors réagir le phényllithium sur le sel précédemment obtenu :

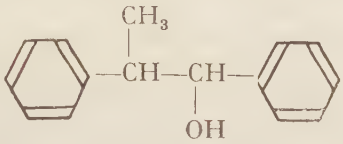


L'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney nous a fourni le diphényl-1-2 méthoxy-2 propanol-1 :



ne présentant pas de dépression du point de fusion en mélange avec le produit que nous avons isolé dans l'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène.

Nous pouvons dès lors affirmer que l'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène fournit, dans la partie non salifiée, le diphényl-1-2 méthoxy-2 propanol-1. Ce produit constitue la majeure partie des substances non salifiées si l'on se réfère à la teneur en groupement méthoxyle. Une plus petite partie pourrait être constituée par le diphényl-1-2 propanol-1



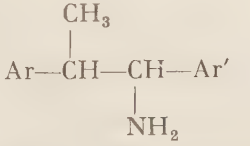
dont la présence pourrait s'expliquer par l'hydrogénolyse de l'atome de chlore, l'hydrolyse du groupement oximino puis la réduction de la cétone formée en alcool.

Nous n'avons pas pu isoler cet alcool à bas point de fusion.

La présence de produits ne renfermant plus d'azote implique donc la formation, au cours de l'hydrogénation, d'hydroxylamine que nous retrouvons sous forme de chlorure d'ammonium ; nous avons dosé ce dernier en libérant l'ammoniac que nous avons recueilli dans une solution d'acide sulfurique.

Réduction des nitrosochlorures par $LiAlH_4$.

La réduction des nitrosochlorures par l'aluminohydrure de lithium a été effectuée pour la première fois par Wodey (11, 54). L'opération est faite au sein de l'éther bouillant en utilisant un grand excès de réducteur. Cette méthode nous a paru très intéressante, car elle élimine les inconvénients de l'hydrogénation catalytique dus à la réaction du nitrosochlorure avec le méthanol. Cette réduction, qui est loin d'être quantitative, donne naissance aux amines



que nous avons identifiées par leur chlorhydrate ou leur dérivé benzoylé.

Réduction des dérivés méthoxylés.

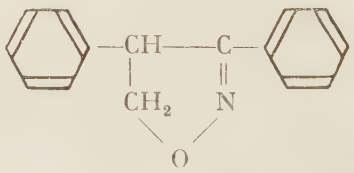
Nous avons procédé à l'hydrogénation catalytique ou à la réduction par l'aluminohydrure de lithium de quelques dérivés méthoxylés. Ces opérations se font avec un bon rendement (on ne retrouve pratiquement pas de substance non salifiée), mais les amines formées sont difficiles à caractériser et, notamment, la formation des chlorhydrates est délicate à cause de l'action de l'acide chlorhydrique sur le groupement méthoxyle, particulièrement fragile. Il n'est pas rare de retrouver, après l'opération, un chlorhydrate et, par suite, le dérivé benzoylé partiellement déméthoxylés.

Le dérivé méthoxylé du nitrosochlorure de l'α-benzylstilbène, trop peu soluble dans l'éther, n'est pas réductible par l'aluminohydrure de lithium ; on le retrouve inchangé après l'opération.

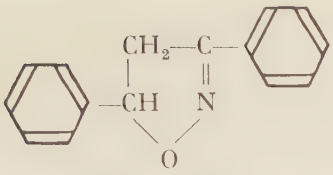
Décomposition thermique du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène.

Le nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène pouvant être obtenu en grande quantité, nous avons procédé à sa décomposition thermique sous vide ; nous avons fait plusieurs essais à 150°-200° pendant des durées variant de deux heures à quatre jours ; les résultats obtenus ont été à peu près semblables. L'analyse des gaz formés révèle la présence de chlorure d'hydrogène, d'azote, de traces de monoxyde d'azote et d'hémioxyde d'azote, le chlorure d'hydrogène étant en très forte proportion.

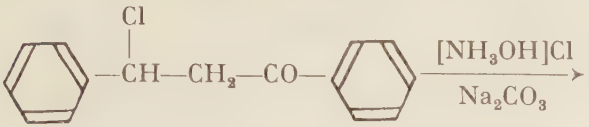
Le résidu noir solide restant après l'opération a été distillé, puis cristallisé : nous avons obtenu un produit incolore, fusible à 118°-120°, donnant une dépression du point de fusion en mélange avec l'oxime de la méthylène désoxybenzoïne isolée lors de l'action de la pyridine sur le nitrosochlorure et qui fond à 115°. La réaction de Bamberger étant négative, nous avons alors pensé à la structure suivante :

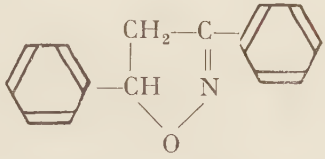


c'est-à-dire celle de la diphényl-3-4 isoxazoline (37), non décrite dans la littérature. Le dosage d'azote, la détermination de la masse molaire sont en accord avec cette formule. L'étude du spectre infrarouge ne révèle pas la présence de groupement OH, donc il n'y a pas de fonction oxime ; ceci est d'ailleurs confirmé par le dosage de l'hydrogène actif, qui a donné une valeur nulle. Le spectre d'absorption en lumière ultraviolette est assez semblable à celui de la diphényl-3-5 isoxazoline,

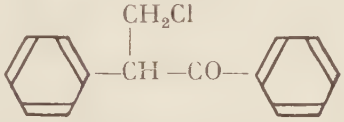


décrite dans la littérature. Rupe et Schneider (55) l'obtiennent par traitement de la β-chlorodihydrochalcone par le chlorure d'hydroxylammonium en milieu alcalin, selon le schéma :

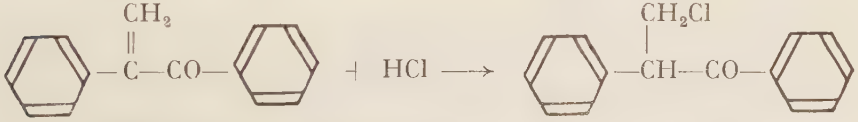




Pour effectuer la synthèse de la diphényl-3-4 isoxazoline, nous avons alors pensé faire une réaction semblable à la précédente ; il fallait tout d'abord préparer la chlorométhyldésoxybenzoïne

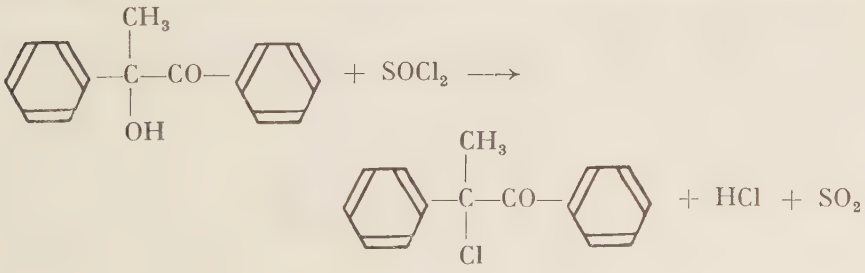


Fiesselmann et Ribka (38) indiquent l'avoir obtenue par action du chlorure d'hydrogène sur la méthylène désoxybenzoïne selon le schéma :



L'auteur ne précise pas comment a lieu cette addition et ne donne pas de preuve certaine à la structure attribuée.

Garry (56), d'autre part, en faisant réagir le chlorure de thionyle sur la mésométhylbenzoïne, indique le schéma réactionnel ci-après :

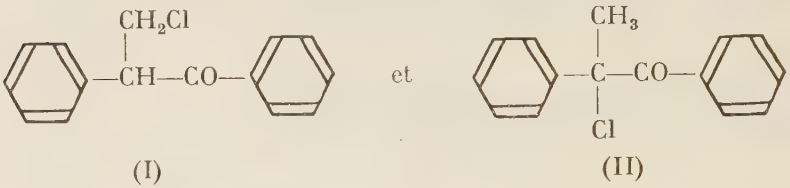


Nous avons refait ces deux préparations et avons obtenu un seul et même produit dont la structure nous est inconnue.

L'action du méthoxyde de sodium sur ce produit élimine complètement l'atome de chlore sous forme de chlorure de sodium.

Nous avons essayé de déterminer la structure de ce produit en étudiant la mobilité de son atome de chlore.

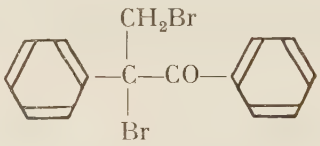
Si l'on compare les deux formules suivantes :



(I) (II)

il semble normal d'attribuer la plus grande mobilité à l'atome de chlore de (II). Il en est de même pour les dérivés bromés.

Si l'on considère maintenant le produit de formule

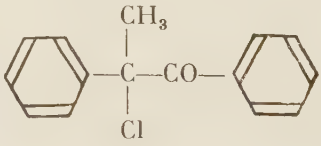


résultant de l'action du brome sur la méthylène désoxybenzoïne, nous pouvons penser que les deux atomes de brome n'ont pas les mêmes mobilités, celui attaché au carbone tertiaire étant plus labile que celui attaché au carbone primaire.

Nous avons préparé ce produit selon les indications de Fiesselmann. L'action du méthoxyde de sodium provoque l'élimination d'un seul atome de brome, probablement celui attaché au carbone tertiaire. La minéralisation à la bombe de Parr avec le peroxyde de sodium conduit à l'élimination des deux atomes de brome.

Nous avons également fait l'action du bromure d'hydrogène sur la méthylènedésoxybenzoïne ; l'action du méthoxyde de sodium sur le produit obtenu élimine complètement l'atome de brome, comme dans le cas du dérivé chloré.

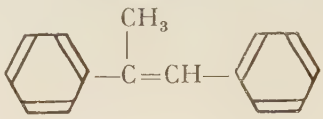
De tous ces essais, il semblerait donc que le produit préparé par Garry et par Fiesselmann réponde à la structure suivante :



Ceci nous enlève tout espoir de procéder à la synthèse de la diphényl-3-4 isoxazoline. D'ailleurs, un essai d'oximation effectué sur la mésochloro mésométhyldésoxybenzoïne nous a donné une huile azotée et chlorée ne correspondant à aucune formule bien déterminée. Nous ne pouvons pas affirmer d'une façon certaine que la décomposition du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène donne naissance à la diphényl-3-4 isoxazoline, bien que l'analyse du produit obtenu soit en faveur de cette structure.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

α-MÉTHYLSTILBÈNE (DIPHÉNYL-1-2 PROPÈNE-1), TRANS.



PRÉPARATION DE L'HYDROCARBURE d'après HELL (57).

L'opération, effectuée à partir de 24 g de Mg et de 126,5 g de chlorure de benzyle dans 600 cm³ d'éther anhydre, puis addition de 120 g d'acétophénone, nous a fourni 181 g de carbinol. Ce dernier est déshydraté par 40 g d'acide oxalique, pendant 3 h 30 mn, à 150°.

Par cristallisation du produit brut, on obtient 97 g d'hydrocarbure solide, F = 81-83° ; Rdt = 50 %. Par concentration de la solution alcoolique, il n'est pas possible d'obtenir de produit solide. On procède alors à la distillation et l'on obtient un liquide très mobile, E_3 = 125°-127° ; d^{22} = 1,009 ; n_D^{22} = 1,5975 ; R. M. = 65,56 (calc. 63,80).

Dosage des doubles liaisons dans l'hydrocarbure liquide.

1. Par semimicrohydrogénation :

Subst. : 57 mg Vol. H_2 fixé : 6,64 cm³ soit 1,01 double liaison
Subst. : 59,1 mg Vol. H_2 fixé : 6,635 cm³ soit 0,97 double liaison

2. Par la méthode de MAC IHLINEY :

Subst. : 186,5 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) : 17,924 cm³
soit 0,93 double liaison
Subst. : 118,9 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) : 11,82 cm³
soit 0,96 double liaison

PRÉPARATION DU NITROSOCHLORURE (34, 58).

3,5 g d'hydrocarbure sont mis dans un mélange de chloroforme et de benzène et refroidis à — 15° ; on distille 1,2 g de NOCl et l'on met le mélange réactionnel à la glacière pendant une nuit. On filtre la masse solide, verdâtre, après avoir additionné de la ligroïne et l'on obtient 3,65 g de nitrosochlorure fondant à 106° avec un vif dégagement gazeux [litt. 104°-106° déc. (34)]. Rdt = 78 %. Présentant une certaine stabilité, il peut être cristallisé dans le benzène ; il se présente alors sous forme de petites tablettes. Placé à l'obscurité et à une température voisine de 0°, il reste inaltéré pendant plusieurs mois.

Remarque. — Nous avons essayé de préparer un nitrosochlorure à partir de l'hydrocarbure liquide. En opérant dans les mêmes conditions

que pour l'hydrocarbure solide, nous avons obtenu un liquide jaune-vert et seulement quelques cristaux, F = 83°-92° déc. (c'est un peu de nitrosochlorure impur de l'hydrocarbure solide).

Action de la pyridine.

Première opération : 3,65 g de nitrosochlorure sont traités par 25 cm³ de pyridine à la température ordinaire, sous agitation, pendant 2 h ; le chlorure de pyridinium précipite peu à peu. Par chauffage au bain-marie pendant 20 mn, on obtient une solution jaune. On la laisse refroidir puis on la verse dans de l'eau acidulée par H_2SO_4 : une huile jaune apparaît ; on la décante et extrait la solution aqueuse à l'éther.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 300 cm³ :
Prélèvement : 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) : 11 cm³
soit en totalité : 468,6 mg Cl (calc. 499,3).

L'huile obtenue après évaporation de l'éther s'est solidifiée. Le produit est mis sur une assiette poreuse, puis cristallisé trois fois dans un mélange de ligroïne et de benzène, F = 113°-115°.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. : 114 mg H_2SO_4 (0,1 N) : 5,05 cm³ soit 6,19 % N
Calculé pour $C_{15}H_{13}NO$ (M = 223) 6,27 % N

Dosage des doubles liaisons (Mac Ihliney) :
Subst. : 137,8 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) : 1,06 cm³
soit 0,08 double liaison
(On ne retrouve que du brome substitué).

Seconde opération : obtention du produit par distillation.

Le produit brut étant toujours très fortement coloré en rouge brun, nous l'avons soumis à la distillation. On recueille un liquide jaune très visqueux, E_4 = 175°.

La cristallisation du produit dans un mélange de ligroïne et de benzène donne une substance fondant de 97° à 108°. Nous avons remarqué, lors du refroidissement de la solution :

1. au début, des plaquettes brillantes apparaissent ;
2. ensuite, des aiguilles se rassemblent en faisceaux.

Il semble que l'on soit en présence de deux produits. La séparation a lieu de la manière suivante : en traitant par la ligroïne chaude (E = 66-70°), une partie de la matière ne se dissout pas ; on la filtre, puis on la reprend par de la ligroïne chaude deux ou trois fois, en filtrant chaque fois la partie insoluble. Ensuite, on cristallise le produit restant dans un mélange de ligroïne et de benzène, et l'on isole le premier composé, F = 113°,5-115°, se présentant sous forme de plaquettes.

Le premier filtrat obtenu laisse cristalliser un produit qu'on filtre, puis qu'on reprend par de la ligroïne chaude, plusieurs fois, en éliminant

chaque fois la partie insoluble. Après plusieurs opérations, on obtient, par refroidissement du dernier filtrat, un produit cristallisé en fines aiguilles fusibles à 96°,5-99°.

Nous avons remarqué que la distillation du produit fondant à 113°,5-115° donnait naissance à ce second produit.

Les deux substances isolées précédemment existent dans la matière brute avant distillation, puisque nous avons obtenu dans certains essais un produit fondant de 96° à 110°, que des cristallisations successives ne semblaient pas améliorer et pendant lesquelles nous avons observé les deux formes cristallines décrites précédemment.

Analyse du produit, F = 113°,5-115° :

Cryoscopie :

La constante cryoscopique du dioxane a été déterminée à l'aide du naphtalène et trouvée égale à 5,09.

1. Subst. 0,1723 g dioxane 22,4186 g Δt = 0°,18 soit M = 217
2. Subst. 0,2842 g dioxane 22,4486 g Δt = 0°,29 soit M = 222

Dosage de l'azote :

Subst. 70,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,1 cm³ soit 6,23 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé 80,43 et 80,44 % C 5,63 et 5,48 % H

Dosage de l'hydrogène actif :

Subst. 114 mg Volume CH_4 dégagé (0° ; 760 mm Hg) 11,65 cm³ soit 1,02 H actif

Calculé pour $C_{15}H_{13}NO$ (M = 223) : 6,27 % N 80,71 % C 5,82 % H

Spectre IR : ν(O — H) à 3 220 cm^{-1} (bande large)
ν(C = C ou C = N) à 1 610 cm^{-1}
ν(= CH_2) à 910 cm^{-1}

Spectre UV : λ_{max} à 247 mμ

Analyse du produit, F = 96°,5-99° :

Cryoscopie :

1. Subst. 0,0592 g dioxane 8,0603 g Δt = 0°,176 soit M = 206,6
2. Subst. 0,0916 g dioxane 8,0603 g Δt = 0°,27 soit M = 208,3

Dosage de l'azote :

Subst. 75,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,4 cm³ soit 6,37 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé 81,14 et 81,04 % C 6,37 et 6,34 % H

Spectre IR : ν(O — H) à 3 225 cm^{-1} (bande large)
ν(C = C ou C = N) à 1 607 cm^{-1}
ν(= CH_2) à 907 cm^{-1}

Spectre UV : λ_{max} à 244 mμ

Hydrolyse du produit, F = 113°,5-115° par HCl 5 N :

3,3 g de produit sont traités par 50 cm³ de HCl 5 N à reflux pendant 2 h. Après refroidissement, il reste une huile brune qu'on extrait à l'éther.

Dosage de l'azote dans cette huile :

Subst. 77,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,33 cm³ soit 2,41 % N

La solution aqueuse donne la réaction de Bamberger. L'huile obtenue précédemment est traitée par 1,5 g de dinitro-2-4 phénylhydrazine en solution méthylique. On obtient, après filtration, 0,7 g de cristaux fondant de 170° à 200°. Après deux cristallisations dans l'acétate d'éthyle, la dinitro-2-4 phénylhydrazone fond à 221°-226°,5 [litt. 227° (38)].

Essai de préparation de l'oxime de la méthylène désoxybenzoïne.

I. *Préparation de la pipéridino-3 phényl-2 propiophénone.*

Cette cétone est préparée avec les réactifs suivants, selon la méthode de Fiesselmann et Ribka (38) :

9,8 g de désoxybenzoïne,
5 cm³ de formol à 40 %,
5 g de pipéridine,
50 cm³ de méthanol.

Au bout de 2 h, un précipité apparaît par frottement avec une tige de verre ; on obtient 11 g de cétone (Rdt = 75 %) qui, après cristallisation dans l'alcool dilué, fond à 92°-94°.

Essai de préparation de l'oxime :

Nous avons essayé plusieurs fois de préparer l'oxime par la méthode habituelle, en traitant 1 g de cétone dissoute dans un peu d'alcool par une solution de 0,3 g de chlorure d'hydroxylammonium et 0,4 g d'acétate de potassium. On chauffe au bain-marie et l'on filtre le précipité formé (0,1 g), F = 157°-160°.

Dosage de l'azote :

Subst. 55,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,38 cm³ soit 3,50 % N

Cryoscopie :

Subst. 0,0487 g dioxane 22,5035 g Δt = 0°,06 soit M = 183,6

Calculé pour $C_{20}H_{24}N_2O$ (M = 308) 9,09 % N

II. *Préparation de la méthylène désoxybenzoïne.*

a) A partir de la désoxybenzoïne, du formol et de la pipéridine, selon le mode opératoire décrit par Fiesselmann :

19,6 g de désoxybenzoïne sont traités par 30 cm³ de formol à 40 % dans 80 cm³ de méthanol ; on chauffe au bain-marie à l'ébullition, puis on introduit 0,5 cm³ de pipéridine diluée dans 10 cm³ de méthanol. On chauffe 3 h au bain-marie, puis on ajoute 100 cm³ d'eau : il se forme une huile qu'on extrait au chlorure de méthylène. On lave à l'acide sulfurique dilué, au carbonate de sodium puis à l'eau. La couche organique séchée est distillée : 5,2 g de produit passant de 126° à 143° sous 1 mm.

Essai de préparation de l'oxime :

5,2 g de cétone précédemment distillée sont dissous dans 10 cm³ d'alcool et traités par une solution de 1,6 g de chlorure d'hydroxylammonium et 1,9 g d'acétate de sodium dans 2 à 3 cm³ d'eau. On laisse une nuit à la température ordinaire, puis on chauffe 1 h à reflux : il se forme un produit collant qu'on filtre. En le traitant par un mélange de ligroïne et de benzène, on obtient une poudre blanche fondant vers 145°. On la cristallise dans l'alcool et l'on obtient 150 mg, F = 147°-149°.

Dosage de l'azote :

Subst. 62 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,41 cm³ soit 3,18 % N

Calculé pour $C_{15}H_{13}NO$ (M = 223) : 6,27 % N

D'autres essais ont été également infructueux.

b) A partir de la pipéridino-3 phényl-2 propiophénone selon les indications de Fiesselmann :

5 g de cétone sont dissous dans le minimum de CH_3COOH et chauffés au bain-marie pendant 30 mn. On verse la solution dans de l'eau et on l'extrait au benzène. La solution benzénique est lavée à H_2SO_4 dilué, puis à l'eau, et séchée sur $CaCl_2$. Après évaporation du solvant, il reste une huile ; par distillation, on recueille un liquide jaune passant vers 130° sous 1 mm. $d^{17} = 1,1114$; $n_D^{17} = 1,615$; R.M. = 65,31 (calc. 63,15).

Cryoscopie :

1. Subst. 0,0522 g benzène 5,291 g $\Delta t = 0°,24$ soit M = 210,4
2. Subst. 0,0991 g benzène 5,291 g $\Delta t = 0°,445$ soit M = 215,4 (calc. 208)

Dinitro-2-4 phénylhydrazone :

200 mg de méthylène désoxybenzoïne brute sont traités par une solution de 200 mg de dinitro-2-4 phénylhydrazine dans 0,5 cm³ de H_2SO_4 concentré et 10 cm³ de méthanol. Un précipité apparaît après un court chauffage au bain-marie. On le filtre et on le cristallise dans l'acétate d'éthyle. On obtient un produit fondant à 228°-230°, ne présentant pas de dépression du point de fusion en mélange avec l'hydrazone préparée à partir du résidu d'hydrolyse du produit fondant à 113°,5-115°.

Remarque. — L'action de la pipéridine et de la triéthylamine sur le nitrosochlorure nous a donné des produits semblables à ceux obtenus par action de la pyridine.

Action du méthanol.

A. *Obtention de l'oximino-1 méthoxy-2 diphényl-1-2 propane.*

2,05 g de nitrosochlorure sont dissous dans 40 cm³ de méthanol ; on abandonne 15 mn, puis on verse la solution dans de l'eau ; il se forme un lait et un précipité floconneux ; par filtration, on obtient 1,8 g de produit brut, F = 136°-140°, Rdt = 90 %. Après cristallisation dans l'alcool, le dérivé méthoxylé pur fond à 138°,5-140°,5 et se présente sous forme d'aiguilles fines. Ce produit donne la réaction de Bamberger.

Dosage des chlorures dans les eaux-mères étendues à 1 000 cm³ :
Prélèvement 50 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 9,9 cm³
soit en totalité 281,16 mg Cl (calc. 279,8)

Analyse

Cryoscopie :
Subst. 0,0833 g benzène 13,0756 g $\Delta t = 0°,105$ soit M = 309

Dosage de l'azote :
Subst. 90,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,51 cm³ soit 5,41 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 34,4 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 8,50 cm³ soit 12,76 % OCH_3

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 75,26 et 75,32 % C 7 et 6,84 % H

Dosage de l'hydrogène actif :
Subst. 134,2 mg volume CH_4 dégagé (0° et 760 mm) 11,73 cm³
soit 0,99 H actif

Calculé pour $C_{16}H_{17}NO_2$ (M = 255) :
5,48 % N 12,15 % OCH_3 75,29 % C 6,67 % H

B. *Influence de la température et de la durée de la réaction.*

I. *A température ordinaire :*

Nous avons étudié l'effet de la durée de contact entre le nitrosochlorure et le méthanol.

Nous opérons dans chaque essai à partir de 2 g de nitrosochlorure dans 30 cm³ de méthanol pendant une durée déterminée. Nous versons la solution dans de l'eau, filtrons le précipité obtenu et analysons le produit brut. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-après :

Durée de contact	F du produit obtenu	Analyse du produit obtenu					
		OCH_3			N		
		Subst. (mg)	$Na_2S_2O_3$ (0,1 N) (cm³)	% OCH_3	Subst. (mg)	H_2SO_4 (0,1 N) (cm³)	% N
10 mn	138°,5-141°	25	5,65	11,67	70,7	2,85	5,64
30 mn	138°,5-141°	22,6	5,29	12,10	74,9	2,90	5,64
1 h	139°-141°	31,9	7,33	11,87	71,2	2,85	5,60
2 h	139°-141°	24,8	5,7	11,87	79,1	3,10	5,48
17 h	133°-137°	26,8	6,21	11,97	69,4	2,69	5,42

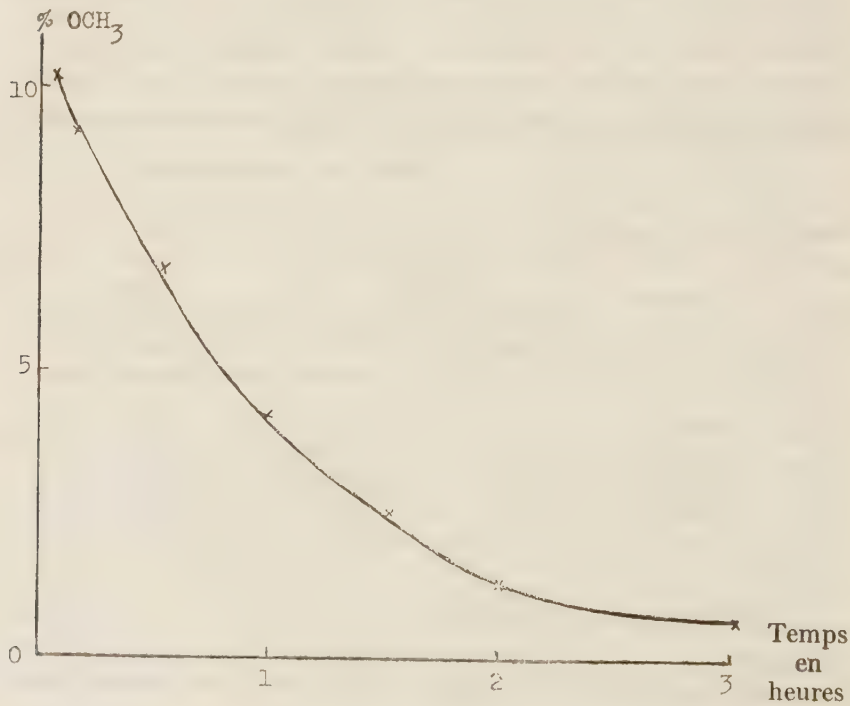
II. *Dans le méthanol bouillant :*

Nous avons fait sept essais portant sur 1,5 g de nitrosochlorure et 30 cm³ de méthanol ; on chauffe à reflux pendant des durées déter-

minées, puis on verse la solution dans de l'eau et l'on analyse le précipité filtré. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

Durée de contact	F du produit obtenu	Analyse du produit obtenu					
		OCH_3			N		
		Subst. (mg)	$Na_2S_2O_3$ (0,1 N) (cm^3)	% OCH_3	Subst. (mg)	H_2SO_4 (0,1 N) (cm^3)	% N
5 mn	127°-135°	24,8	4,835	10,07	69,8	2,69	5,39
10 mn	118°-130°	25	4,43	9,15	79,5	3,11	5,47
30 mn	80°-100°	23,8	3,10	6,74	63	2,54	5,64
1 h	75°-85°	26,7	2,14	4,13	82,7	3,274	5,54
1 h 30	75°-95°	28,4	1,37	2,50	73	2,95	5,65
2 h	82°-97°	40,8	1,02	1,28	66,7	2,74	5,74
3 h	87°-105°	27	0,41	0,77	70,1	3,05	6,09

Contrairement au cas précédent, les résultats sont profondément modifiés.



C. *Etude de la stabilité du dérivé méthoxylé.*

I. *Action de HCl gaz :*

4,7 g de dérivé méthoxylé, F = 139°-140°, sont traités par HCl gaz en solution éthérée pendant 1 h. Il se forme un précipité ; la filtration fournit 3,9 g de produit fondant de 60° à 72°. Lavé à l'eau et séché, il fond à 106°-117°. Un essai de cristallisation dans l'alcool élève le point de fusion à 135°-139° : il y a donc du dérivé méthoxylé inchangé. La solution éthérée, mise à évaporer, abandonne un produit collant.

Dosage de OCH_3 dans ce résidu :
Subst. 31,7 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 1,15 cm³ soit 1,8 % OCH_3

II. *Action d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique :*

Première opération : on traite 9 g de dérivé méthoxylé par 75 cm³ de HCl 5 N à reflux pendant 1 h 30. On fait ensuite une extraction à l'éther, sèche la solution éthérée sur $CaCl_2$ et la distille. On recueille une fraction importante liquide, E_1 = 125°-145°.

Analyse de cette fraction :

Dosage de l'azote :
Subst. 104,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,15 cm³ soit 1,5 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 57,9 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,01 cm³ soit 3,58 % OCH_3

Seconde opération : 6 g de dérivé méthoxylé sont traités par 100 cm³ de HCl 5 N à reflux, pendant 2 h 30. On fait ensuite un entraînement à la vapeur pendant 2 h 30. On recueille quatre distillats qu'on extrait à l'éther ; sur le premier distillat évaporé, on fait une semicarbazone fondant à 190°,5-193° et ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec celle de l'acétophénone, mais en donnant une avec celle du benzaldéhyde. Traités de la même façon, les deuxième et troisième distillats n'ont pas donné de produit solide.

Sur le quatrième distillat, on fait un dosage d'azote.

Dosage de l'azote :
Subst. 73 mg H_2SO_4 (0,1 N) 0,43 cm³ soit 0,82 % N

Dans le ballon d'entraînement, il reste un résidu noir. La solution aqueuse contient du chlorure d'hydroxylammonium qu'on caractérise par la réaction de Bamberger.

Dosage d'hydroxylamine dans la solution aqueuse étendue à 500 cm³ : on dose l'acidité libre (H^+) en présence de méthylorange, puis l'acidité totale ($H^+ + [NH_3OH]^+$) en présence de phénolphtaléine.

Prélèvement 25 cm³ NaOH (0,1 N) 29,04 cm³ (méthylorange)
36,19 cm³ (phénolphtaléine)

soit en totalité : 472, 14 mg NH_2OH

L'hydrolyse complète du dérivé méthoxylé aurait donné 776 mg de NH_2OH, donc 60,8 % seulement ont été hydrolysés.

III. *Action d'une solution méthylique de HCl :*

a) Action d'une solution 0,2 N :

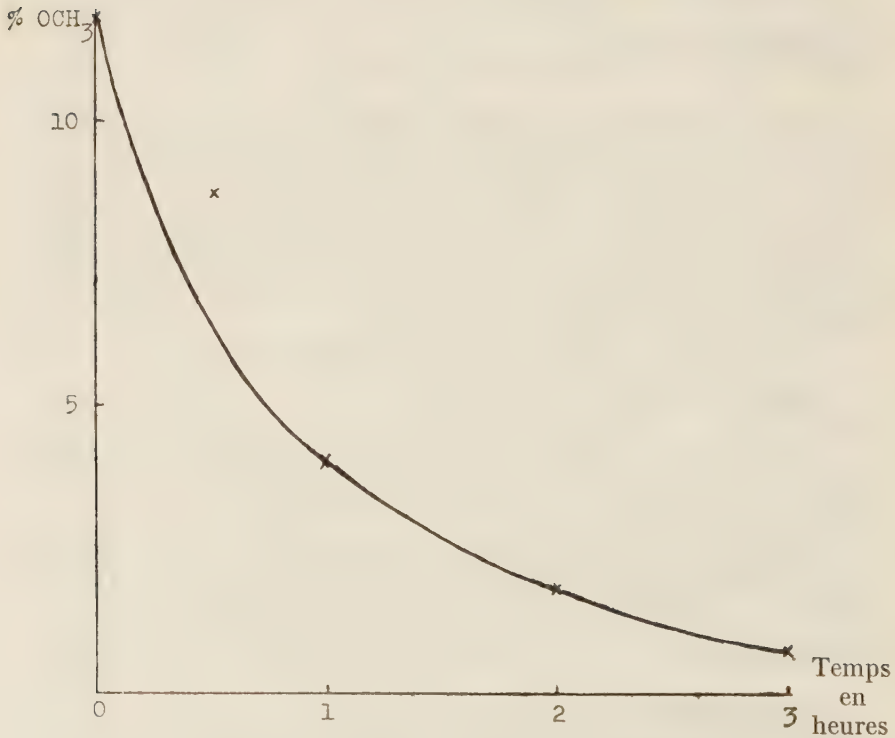
Dans les opérations concernant l'action de CH_3OH bouillant sur le nitrosochlorure, nous avions opéré à partir de 1,5 g de nitrosochlorure et 30 cm³ de méthanol, ce qui correspondait à une solution 0,2 N de HCl (d'après l'acidité libérée).

Afin de nous trouver dans les mêmes conditions, nous avons préparé une solution méthylique 0,2 N de HCl en faisant passer HCl gaz sec dans du méthanol.

Nous avons fait une série d'essais portant sur 1,5 g de dérivé méthoxylé et 30 cm³ de la solution méthylique de HCl et chauffé à reflux pendant des durées déterminées. Après avoir versé la solution dans de l'eau, le produit est filtré, séché et analysé.

Le dérivé méthoxylé utilisé fond à 140°-142°.

Voici les résultats obtenus :

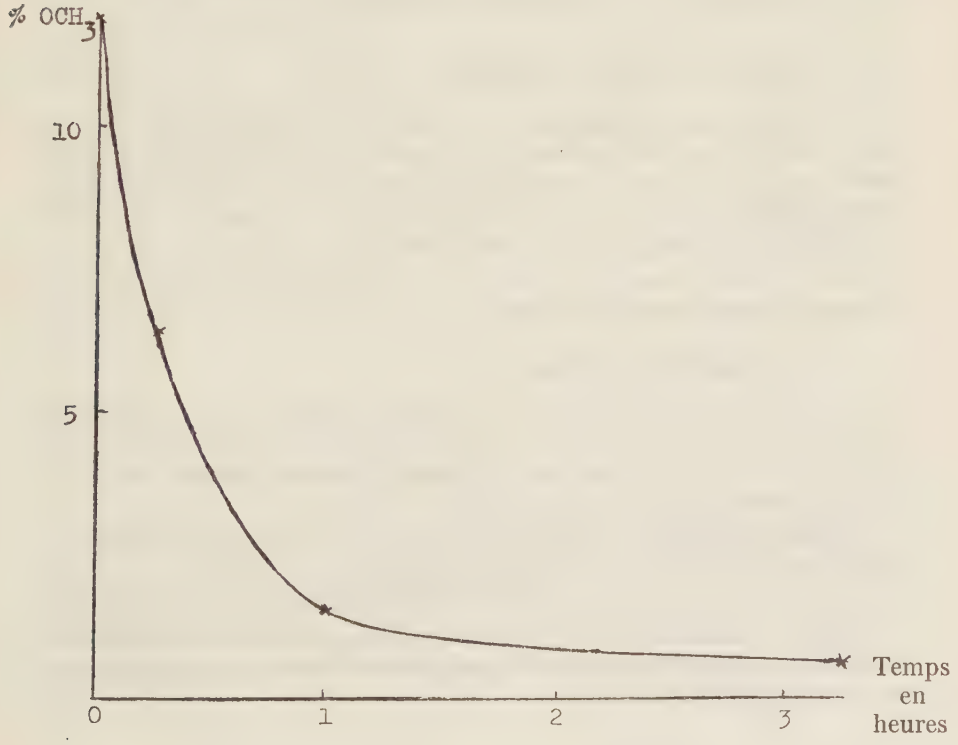


Durée de chauffage	F du produit obtenu	Analyse du produit obtenu					
		OCH_3			N		
		Subst. (mg)	$Na_2S_2O_3$ (0,1 N) (cm^3)	% OCH_3	Subst. (mg)	H_2SO_4 (0,1 N) (cm^3)	% N
0 mn	140°-142°	37,2	8,55	11,87	90,8	3,51	5,41
30 mn	110°-132°	32	5,43	8,77	74,2	3,06	5,77
1 h	84°-97°	33,9	2,715	4,14	66,2	2,8	5,92
2 h	86°-103°	27	1,006	1,92	68,7	2,85	5,90
3 h	84°-106°	28,6	0,422	0,76	77,9	3,39	6,09

b) Action d'une solution (0,4 N) :

Nous avons constaté que la déméthoxylation se fait plus rapidement quand l'acidité augmente.

Nous avons opéré dans chaque essai à partir de 1,5 g de dérivé méthoxylé et 30 cm^3 d'une solution méthylique de HCl (0,4 N). Voici les résultats obtenus :



Durée de chauffage	F du produit obtenu	Analyse du produit obtenu					
		OCH_3			N		
		Subst. (mg)	$Na_2S_2O_3$ (0,1 N) (cm^3)	% OCH_3	Subst. (mg)	H_2SO_4 (0,1 N) (cm^3)	% N
0 mn	140°-142°	37,2	8,55	11,87	90,8	3,51	5,41
15 mn	85°-114°	29,4	3,65	6,41	75,7	3,122	5,77
1 h	85°-97°	32	1,026	1,65	79,2	3,33	5,88
3 h 15 mn	92°-104°	25,4	0,3	0,61	79,2	3,43	6,06

IV. *Action du méthoxyde de sodium :*

3,6 g de dérivé méthoxylé sont traités par une solution de 0,7 g de Na dans 60 cm^3 de méthanol. On chauffe au bain-marie pendant 2 h. puis on verse la solution dans de l'eau. On filtre le précipité obtenu, F = 139°-142°. Le dérivé méthoxylé est resté inaltéré.

V. *Action de NaOH méthylique :*

1,5 g de dérivé méthoxylé sont traités par une solution de 1 g de NaOH dans 50 cm^3 de méthanol ; on chauffe à reflux pendant 2 h, la solution est jaune ; on la verse dans de l'eau et l'on récupère 0,8 g de produit fusible à 137°-140°, ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec le produit initial.

Action du méthoxyde de sodium.

1. *A la température ordinaire :*

On laisse en contact pendant une demi-journée, 6,5 g de nitroso-chlorure et une solution de méthoxyde de sodium (1 g de Na et 100 cm^3 de méthanol). Puis on verse dans de l'eau la solution obtenue : un précipité gommeux se forme ; on l'extrait à l'éther.

Dosage des chlorures dans les eaux-mères étendues à 600 cm^3 :
Prélèvement 20 cm^3 $AgNO_3$ (0,04 N) 17,5 cm^3
soit en totalité 745,5 mg Cl (calc. 887,2)

Après évaporation de l'éther, il reste un produit en partie solide, jaune orangé. On le dissout dans du méthanol et l'insolubilise dans l'eau ; on filtre le précipité formé.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 109,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,28 cm³ soit 5,49 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 32,3 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,51 cm³ soit 5,61 % OCH_3

Calculé pour le dérivé méthoxylé $C_{16}H_{17}NO_2$ (M = 255) :
5,48 % N 12,15 % OCH_3

De nombreux essais ont été faits et ont donné des résultats discordants, la teneur en OCH_3 étant assez éloignée de la valeur théorique.

2. *A l'ébullition :*

6,9 g de nitrosochlorure sont traités par une solution de 1 g de Na dans 100 cm³ de méthanol à reflux pendant 1 h 30. La solution devient jaune ; on la verse dans de l'eau : le précipité obtenu est filtré et lavé, 4,9 g fondant entre 75° et 105°.

Dosage des chlorures dans le filtrat étendu à 800 cm³
Prélèvement 25 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 18,5 cm³
soit en totalité 840,6 mg Cl (calc. 941,8)

Analyse du produit brut :

Dosage de l'azote :
Subst. 107 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,65 cm³ soit 6,08 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 33,2 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,05 cm³ soit 4,75 % OCH_3

Par cristallisation dans l'alcool, on recueille 0,4 g de produit fondant de 110° à 134°.

Dosage de OCH_3 :
Subst. 26,7 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,61 cm³ soit 6,99 % OCH_3

On est bien loin du dérivé méthoxylé attendu. La méthode au méthoxyde ne convient pas. D'autres chercheurs de notre laboratoire avaient déjà fait de nombreux essais qui n'avaient donné que des mélanges de produits.

Action de la soude caustique.

a) *En solution dans le méthanol :*

2 g de nitrosochlorure sont traités par une solution de 1 g de NaOH dissous dans 30 cm³ de méthanol. On agite à la température ordinaire pendant 1 h. La solution initialement verte, vire au jaune puis au brun. Débarrassée d'un peu de nitrosochlorure qui n'a pas réagi, elle est versée dans de l'eau, ce qui provoque l'apparition d'un lait. Le mélange neutralisé est abandonné une demi-journée ; on filtre 1,7 g de produit fondant de 80° à 87°.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 90,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,86 cm³ soit 5,98 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 34 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 1,106 cm³ soit 1,68 % OCH_3

b) *En solution dans le dioxane :*

2 g de nitrosochlorure sont traités par une solution de 1 g de NaOH dans 30 cm³ de dioxane. La solution verte vire au jaune puis au brun ; traitée comme dans l'essai précédent, elle fournit un précipité jaune brun fondant de 85° à 96°.

Dosage de l'azote :

Subst. 83,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,50 cm³ soit 5,89 % N

c) *En solution dans un mélange d'eau et de dioxane :*

2 g de nitrosochlorure sont traités par une solution de 1 g de NaOH dans un mélange de 20 cm³ d'eau et 20 cm³ de dioxane. La solution vire au vert, au jaune, puis au brun. Par le même traitement, on obtient aussi un solide jaune, F = 87°-93° (renferme produit F = 96°,5, p. 60).

Dosage de l'azote :

Subst. 77,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,39 cm³ soit 6,13 % N

Action de l'alcool éthylique.

Obtention de l'oximino-1 éthoxy-2 diphényl-1-2 propane :

On prépare le nitrosochlorure à partir de 13,5 g d'hydrocarbure. On traite le nitrosochlorure ainsi obtenu par l'alcool absolu à la température ordinaire, puis on verse la solution dans de l'eau et l'on filtre le solide immédiatement. On le cristallise dans un mélange d'eau et d'alcool ; on obtient 7,8 g de dérivé éthoxylé, F = 109°,5-111°.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 103,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,94 cm³ soit 5,34 % N

Dosage de OC_2H_5 :

1. Subst. 38,9 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 8,464 cm³ soit 16,32 % OC_2H_5
2. Subst. 27,8 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,237 cm³ soit 16,82 % OC_2H_5

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé 75,80 et 75,72 % C 7,44 et 7,24 % H

Calculé pour $C_{17}H_{19}NO_2$ (M = 269) 5,20 % N 16,73 % OC_2H_5
75,84 % C 7,06 % H

Action de l'alcool propylique.

On n'isole pas le dérivé propoxylé attendu.

I. *A la température ordinaire :*

3 g de nitrosochlorure sont agités avec 30 cm³ d'alcool propylique pendant 45 mn. On filtre le nitrosochlorure non dissous (0,2 g), puis on

verse la solution dans de l'eau : il se forme un précipité gommeux qu'on abandonne plusieurs heures à 5°, puis qu'on filtre ensuite. Après séchage à l'air, on obtient 2,3 g de produit fondant de 63° à 82°.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 525 cm³ :
Prélèvement 25 cm³ NaOH (0,1 N) 4,07 cm³
soit en totalité 303,57 mg Cl (calc. 383)

Dosage de l'azote :
Subst. 85 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,16 cm³ soit 5,20 % N

Dosage de OC_3H_7 :
Subst. 26,1 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,326 cm³ soit 16,29 % OC_3H_7
Calculé pour $C_{18}H_{21}NO_2$ (M = 283) 4,94 % N 20,84 % OC_3H_7

On cristallise le produit deux fois dans la ligroïne ; il fond de 82° à 90°.

Dosage de l'azote :
Subst. 99,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,664 cm³ soit 5,13 % N

Dosage de OC_3H_7 :
Subst. 25,9 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,83 cm³ soit 18,55 % OC_3H_7

II. *A l'ébullition :*

10 g de nitrosochlorure sont traités par 90 cm³ d'alcool propylique ; on agite à la température ordinaire pendant 1 h 30, puis on chauffe au bain-marie pendant 15 mn ; on verse la solution dans beaucoup d'eau : il se forme une huile qui cristallise partiellement ; après filtration et séchage sur une assiette poreuse, on recueille 3,4 g de produit qu'on cristallise dans la ligroïne additionnée de quelques gouttes d'alcool : on obtient 2 g de produit, F = 110°-113°, identique au produit obtenu par action de la pyridine.

Dosage de l'azote :
Subst. 93,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,16 cm³ soit 6,20 % N (calc. 6,27)

Action de l'alcool isopropylique.

On n'isole pas le dérivé isopropoxylé attendu.

I. *A la température ordinaire :*

5,5 g de nitrosochlorure sont agités pendant 1 h avec 50 cm³ d'alcool isopropylique ; on filtre le nitrosochlorure non dissous (soit 0,6 g, F = 98°-100° déc.). La solution est versée dans beaucoup d'eau : il se forme un produit gommeux ; on l'abandonne une nuit puis on le filtre : 3 g fondant de 68° à 98°.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 1 000 cm³ :
Prélèvement 25 cm³ NaOH (0,1 N) 3,5 cm³
soit en totalité 497,28 mg Cl (calc. 670,3)

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 105 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,26 cm³ soit 5,68 % N

Dosage de OC_3H_7 :

Subst. 39,6 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 1,71 cm³ soit 4,21 % OC_3H_7

Calculé pour $C_{18}H_{21}NO_2$ (M = 283) 4,94 % N 20,84 % OC_3H_7

Le produit est cristallisé dans un mélange de ligroïne et de benzène. On obtient 1 g de produit fondant de 94° à 115°.

Dosage de l'azote :

Subst. 85,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,74 cm³ soit 6,09 % N

Dosage de OC_3H_7 :

Subst. 31,7 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 0,1 cm³ soit 0,31 % OC_3H_7

II. *A l'ébullition :*

11,8 g de nitrosochlorure sont traités par 60 cm³ d'alcool isopropylique à reflux pendant 1 h ; on verse la solution dans de l'eau après refroidissement, et l'on obtient 7,9 g de produit fondant de 85° à 110°. Après une cristallisation dans un mélange de ligroïne et de benzène, on obtient 5 g fondant de 95° à 110°. Ce produit est traité par la ligroïne chaude : une partie ne se dissout pas ; l'insoluble est cristallisé dans un mélange de ligroïne et de benzène et donne 3,3 g de produit, F = 113°,5-115°.

Tous les filtrats de cristallisation sont évaporés ; on reprend par de la ligroïne chaude et élimine la partie non dissoute ; on obtient, par refroidissement de la solution, un produit fondant de 96°,5 à 99°. Ce produit accessoire a été isolé aussi dans l'action de la pyridine sur le nitrosochlorure.

Action d'autres alcools.

a) *Action de l'alcool butylique normal :*

On n'isole pas le dérivé butoxylé attendu.

2,16 g de nitrosochlorure sont agités à la température ordinaire avec 30 cm³ d'alcool butylique pendant 1 h. Le nitrosochlorure non dissous est filtré (0,1 g). La solution est versée dans de l'eau et extraite à l'éther.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 500 cm³ :

Prélèvement 25 cm³ NaOH (0,1 N) 3,32 cm³

soit en totalité 235,48 mg Cl (calc. 281,8)

L'extrait éthéré laisse une huile qui cristallise partiellement.

Dosage de l'azote :

Subst. 91,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,225 cm³ soit 4,91 % N

Calculé pour le dérivé butoxylé : 4,71 % N

Dans un autre essai, effectué à la température ordinaire, nous avons cristallisé l'huile dans la ligroïne et obtenu un peu de produit impur fondant de 75° à 85°.

b) *Action de l'alcool allylique :*

Obtention de l'oximino-1 allyloxy-2 diphényl-1-2 propane.

13 g de nitrosochlorure sont traités par 50 cm³ d'alcool allylique à la température ordinaire, pendant 1 h, sous forte agitation. On filtre le nitrosochlorure non dissous et verse la solution dans de l'eau. On obtient 10 g de produit brut. Après cristallisation dans de la ligroïne additionnée d'un peu d'alcool, on obtient 3,6 g de dérivé allyloxylé, F 126°-128°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 88,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,17 cm³ soit 5 % N

Dosage de OC_3H_5 :
Subst. 38,8 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 5,56 cm³ soit 13,6 % OC_3H_5

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 76,84 et 76,74 % C 6,90 et 6,86 % H

Calculé pour $C_{18}H_{19}NO_2$ (M = 281) 4,98 % N 20,28 % OC_3H_5
76,86 % C 6,76 % H

c) *Action de l'alcool propargylique :*

On n'obtient pas le dérivé propargyloxylé attendu.

3 g de nitrosochlorure sont traités par 5 cm³ d'alcool dans 20 cm³ d'éther. Le nitrosochlorure ne se dissout pas entièrement. La solution est versée dans de l'eau : deux couches se séparent.

La solution éthérée est évaporée ; le résidu huileux est versé dans de l'eau : il se solidifie. Après cristallisation dans très peu d'alcool, le produit fond de 108° à 114°.

Dosage de l'azote :
Subst. 87,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,57 cm³ soit 5,69 % N

Calculé pour $C_{18}H_{17}NO_2$ (M = 279) 5,01 % N

Dans un autre essai, nous avons obtenu, après plusieurs cristallisations dans un mélange de ligroïne et d'alcool, un produit fondant à 113°-115°, identique à celui isolé dans l'action de la pyridine.

d) *Action de l'alcool phényléthylique :*

Obtention de l'oximino-1 benzyloxy-2 diphényl-1-2 propane.

3 g de nitrosochlorure sont agités pendant 7 h avec 15 cm³ d'alcool phényléthylique. La solution se colore en rose ; débarrassée du nitrosochlorure non dissous, elle est versée dans de l'eau et extraite à l'éther.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 300 cm³ :
Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 7,10 cm³
soit en totalité 302,7 mg Cl (calc. 410,4)

L'extrait éthéré est évaporé et l'alcool est distillé sous pression réduite. Il reste un résidu coloré en rouge qu'on analyse.

Dosage de l'azote :
Subst. 72,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,82 cm³ soit 5,47 % N

On le cristallise trois fois dans l'alcool et l'on obtient un produit incolore, F = 154°-156°, vraisemblablement le dérivé benzyloxylé.

Dosage de l'azote :
Subst. 89,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,675 cm³ soit 4,19 % N
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO_2$ (M = 345) 4,06 % N

Action des thiophénols.

a) *Action du* m-*thiocrésol :*

Obtention de l'oximino-1 *m*-tolylthio-2 diphényl-1-2 propane.
2,5 g de nitrosochlorure sont agités avec 2 g de *m*-thiocrésol (excès de 50 %) en solution chloroformique pendant 1 h. On verse la solution dans de l'eau ; on ajoute Na_2CO_3 pour éliminer le thiocrésol et l'on sépare les deux couches. Après évaporation de la solution chloroformique, on obtient un résidu solide qu'on sèche sur une assiette poreuse. Il reste 0,8 g de produit fondant de 198° à 208°. Après cristallisation dans l'alcool, le produit fond à 211°-213°.

Dosage des chlorures dans la couche aqueuse étendue à 200 cm³ :
Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 11,94 cm³
soit en totalité 339,14 mg Cl (calc. 342)

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 74,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,18 cm³ soit 4,10 % N

Dosage du soufre (fusion alcaline) :
Subst. 226,3 mg $BaSO_4$ 147,7 mg soit 8,96 % S
Calculé pour $C_{22}H_{21}NOS$ (M = 347) 4,03 % N 9,22 % S

b) *Action du* p-*thiocrésol :*

Obtention de l'oximino-1 *p*-tolylthio-2 diphényl-1-2 propane.
2,5 g de nitrosochlorure sont traités comme dans l'essai précédent.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 200 cm³ :
Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 11,13 cm³
soit en totalité 316,15 mg Cl (calc. 342)

La solution chloroformique est évaporée et le produit séché sur une assiette poreuse ; il reste 0,4 g de produit.
On le cristallise deux fois dans l'alcool. F = 197°,5-200°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 76 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,23 cm³ soit 4,10 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 75,76 et 75,78 % C 6,10 et 5,85 % H
Calculé pour $C_{22}H_{21}NOS$ (M = 347) 4,03 % N 76,08 % C 6,05, % H

HYDROGÉNATIONS

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DU NITROSOCHLORURE DANS LE MÉTHANOL (37) :

A. *Etude des produits salifiés :*

Obtention d'un mélange d'amines.

Première opération. — Nous avons opéré à partir de :

6,3 g de nitrosochlorure,
Ni de 5 g d'alliage de Raney,
90 cm³ de méthanol,

Pression 60 kg, Température 60°, Durée 2 h 30 mn.

Après filtration du nickel, la solution méthylique est neutre.

Dosage des chlorures dans la solution méthylique étendue à 250 cm³ :
Prélèvement 5 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 11,83 cm³
soit en totalité 839,7 mg Cl (calc. 861,8)

Après avoir acidifié par HCl dilué, on évapore le méthanol et l'on fait une extraction à l'éther ; on sépare les deux couches et on les fait évaporer.

a) La couche aqueuse abandonne 4,7 g de chlorhydrate coloré en vert qu'on cristallise dans HCl 10 % ; on obtient successivement :

— Chlorhydrate I. F = 240°-242°.

Dosage du chlore :
Subst. 122,6 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 13,97 cm³ soit 16,17 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 99,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,153 cm³ soit 5,86 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 30,1 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,82 cm³ soit 8,25 % OCH_3

— Chorhydrate II.

Dosage de l'azote :
Subst. 84,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,41 cm³ soit 5,48 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 41,3 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,82 cm³ soit 11,66 % OCH_3

Calculé pour $C_{15}H_{18}ClN$ (M = 233,5) 14,34 % Cl 5,65 % N
Calculé pour $C_{16}H_{20}ClNO$ (M = 263,5) 12,79 % Cl 5,04 % N
11,17 % OCH_3

Le filtrat donne, par évaporation, le chlorhydrate III.

Les trois chlorhydrates sont benzoylés. On obtient :

— Dérivé benzoylé I, F = 130°-196° (alcool).
— Dérivé benzoylé II, F = 130°-140°.

Dosage de OCH_3 :
Subst. 30,2 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,325 cm³ soit 7,4 % OCH_3

— Dérivé benzoylé III, F = 135°-165°.

Dosage de l'azote :
Subst. 86,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,60 cm³ soit 4,21 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 34,8 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 0,393 cm³ soit 0,58 % OCH_3
Calculé pour $C_{22}H_{21}NO$ (M = 315) 4,44 % N
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO_2$ (M = 345) 4,05 % N 8,98 % OCH_3

b) La solution éthérée laisse, après évaporation, un résidu partiellement solide. Sous 1,5 mm, on obtient par distillation un liquide très visqueux bouillant à 135°-136°.

Cryoscopie :
1. Subst. 0,1319 g benzène 14,1374 g Δt = 0°,245 soit M = 194
2. Subst. 0,1631 g benzène 14,1374 g Δt = 0°,29 soit M = 203

Dosage de l'azote :
Subst. 80,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 0,66 cm³ soit 1,14 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 41,6 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 9,04 cm³ soit 11,22 % OCH_3

Le résidu de distillation fond à 137°-140° après cristallisation dans l'alcool : c'est le dérivé méthoxylé.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 90,5 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,263 cm³ soit 5,04 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 32,2 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 7,765 cm³ soit 12,45 % OCH_3
Calculé pour le dérivé méthoxylé 12,15 % OCH_3 5,48 % N

Seconde opération. — Quantités engagées :

22,5 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
250 cm³ de méthanol

Pression 32 kg Température 60° Durée 6 h.

Nous avons obtenu : 10,9 g de chlorhydrate brut, vert et 8 g de produit non salifié.

Analyse du chlorhydrate brut :

Dosage du chlore :
Subst. 127,5 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 18,97 cm³ soit 21,1 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 115,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 6,13 cm³ soit 7,41 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 40,8 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 5,628 cm³ soit 7,12 % OCH_3

Dosage du nickel :

Subst. 368,6 mg $C_8H_{14}N_4O_4Ni$ 33,3 mg soit 1,8 % Ni

Le chlorhydrate brut est traité par de la soude caustique et l'amine est extraite à l'éther (on se débarrasse de l'hydroxyde de nickel par filtration). L'amine est distillée, E_1 = 129°-133° ; elle cristallise partiellement.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 101,5 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,6 cm³ soit 6,34 % N

Dosage de OCH_3

Subst. 21,3 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,22 cm³ soit 10,23 % OCH_3

Calculé pour $C_{15}H_{17}N$ (M = 211) 6,16 % N

Calculé pour $C_{16}H_{19}NO$ (M = 241) 5,81 % N 12,86 % OCH_3

Troisième opération.

17,3 g de nitrosochlorure sont mis dans 100 cm³ de méthanol pendant 24 h, vers 5°. Puis nous avons procédé à l'hydrogénation en présence de Ni de 7,5 g d'alliage de Raney.

Pression 48 kg Température 70°-80° Durée 3 h 10 mn.

On acidifie par HCl dilué jusqu'à pH 3-4 ; on évapore le méthanol et l'on extrait à l'éther. On obtient 9,7 g de chlorhydrate vert et 5,4 g de substance non salifiée.

Le chlorhydrate brut est dissous dans l'eau puis on ajoute un excès de soude ; on sent une forte odeur de NH_3 . On extrait la solution aqueuse trois fois à l'éther pour extraire l'amine libérée.

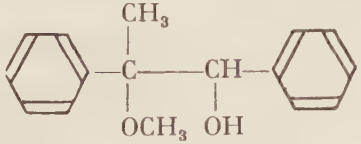
Dosage de l'azote dans la couche aqueuse étendue à 200 cm³ (on entraîne NH_3 à la vapeur) :

Prélèvement 20 cm³ H_2SO_4 (0,1 N) 21,73 cm³

soit en totalité 304,22 mg N

Cet ammoniac provient de la formation de NH_4Cl qui a son origine dans l'hydrolyse de l'oxime conduisant à la partie non salifiée.

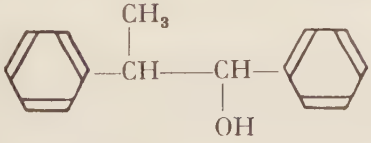
Si la partie non salifiée avait la formule



(M = 242)

on devrait obtenir 312,4 mg N.

Si la partie non salifiée avait la formule



(M = 212)

on devrait obtenir 356,6 mg N.

Le résultat obtenu semble indiquer que le produit non salifié est surtout constitué par un produit méthoxylé. Ceci est confirmé par le dosage de OCH_3 effectué sur la substance non salifiée brute.

Analyse de la substance non salifiée :

Dosage de l'azote :
Subst. 119,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 0,36 cm³ soit 0,42 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 32,3 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 7,327 cm³ soit 11,72 % OCH_3
Calculé pour $C_{16}H_{18}O_2$: 12,81 % OCH_3

B. *Etude détaillée du produit non salifié.*

Mise en évidence du méthoxy-2 diphényl-1-2 propanol-1.

Le produit non salifié obtenu après hydrogénation du nitrosochlorure renferme toujours un peu d'azote ; on le soumet à nouveau à l'hydrogénation.

Nous avons recueilli 16 g de produit ne renfermant pratiquement plus d'azote. Ce produit cristallise partiellement ; on le met sur une assiette poreuse et on le laisse au dessiccateur pendant deux jours. On obtient 7,2 g de produit solide, F = 68°-71° et 7,3 g de produit liquide (après épuisement de l'assiette poreuse à l'éther).

Le produit fondant à 68°-71° est cristallisé dans l'alcool dilué et donne 3,8 g de substance, F = 70°-71°,5.

Analyse du produit solide :

Cryoscopie :
1. Subst. 116 mg benzène 6,834 g Δt = 0°,37 soit M = 235
2. Subst. 186,8 mg benzène 6,834 g Δt = 0°,58 soit M = 241

Dosage de OCH_3 :
Subst. 45,4 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 11,23 cm³ soit 12,78 % OCH_3

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 79,22 et 79,23 % C 7,35 et 7,55 % H

Dosage de l'hydrogène actif :
Subst. 142,3 mg volume CH_4 dégagé (0° et 760 mm Hg) 11,73 cm³
soit 0,891 H actif

Calculé pour $C_{16}H_{18}O_2$ (M = 242) 12,81 % OCH_3 79,33 % C 7,44 % H
Spectre IR : ν(O — H) à 3 480 cm^{-1} (bande large)
Spectre UV : λ_{max} à 210,5 mμ

Analyse du produit liquide :

Cryoscopie :
1. Subst. 0,0769 g benzène 8,565 g Δt = 0°,21 soit M = 219
2. Subst. 0,1859 g benzène 8,565 g Δt = 0°,50 soit M = 222

Dosage de OCH_3 :
Subst. 46,3 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 8,79 cm³ soit 9,81 % OCH_3

Préparation du méthoxy-2 diphényl-1-2 propanol-1.

1. Synthèse de la méthoxy-2 phényl-2 propiophénone.

Les différentes méthodes de méthylation de la *ms*-méthylbenzoïne n'ont abouti qu'à des échecs.

Nous avons essayé de la synthétiser à partir de la *ms*-chloro *ms*-méthyldésoxybenzoïne, mais sans résultat.

Nous avons alors opéré selon les indications de Cram et Kopecky (51) que nous avons reproduites dans la partie théorique. Il s'agit d'une longue suite d'opérations que nous ne jugeons pas utile de relater ici, puisque nous n'avons rien modifié à la technique des auteurs. La méthoxy-2 phényl-2 propiophénone que nous avons isolée se présente sous forme d'un liquide, E_5 = 152°-154° ; n_D^{20} = 1,573 ; d^{20} = 1,100 ; R. M. = 71,89 (calc. 70,57), qui cristallise partiellement après une demi-journée de repos. Cram et Kopecky, qui ont isolé l'isomère lévogyre, indiquent E_5 = 138°-140° ; n_D^{25} = 1,5683.

Analyse :

Dosage de OCH_3 :

Subst. 56,42 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 12,55 cm³ soit 11,50 % OCH_3

Calculé pour $C_{16}H_{16}O_2$ 12,92 % OCH_3

Dosage du groupement carbonyle par le chlorure d'hydroxylammonium, selon les indications du manuel *Methoden der Organischen Chemie*, de Houben-Weyl (59) :

Subst. 1,2608 g NaOH (0,1 N) 53,15 cm³
soit 1,01 groupement carbonyle

L'oxime formée précipite ; on obtient 700 mg de produit, F = 137°-139°, ne donnant pas de dépression du point de fusion avec le dérivé méthoxylé obtenu par action du méthanol sur le nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène.

2. Obtention du méthoxy-2 diphényl-1-2 propanol-1.

L'opération est effectuée à partir de :
10 g de méthoxy-2 phényl-2 propiophénone
Ni de 5 g d'alliage de Raney
60 cm³ de méthanol

Pression 50 kg Température 70°-80° Durée 3 h

Après filtration du catalyseur, le méthanol est évaporé et le résidu huileux est distillé ; on recueille deux fractions :

E_3 = 146°-154°,
E_3 = 154°-156°.

Ce sont des liquides sirupeux. Des cristaux apparaissent après une journée de repos vers — 5° ; on les laisse plusieurs jours sur une assiette poreuse.

— La première fraction donne 1,8 g de produit solide.
— La seconde fraction donne 1,5 g de produit solide, identique au précédent.

Par cristallisation dans l'alcool dilué (17 cm³ d'alcool et 8 cm³ d'eau), on obtient 2,5 g de produit, F = 69°,5-70°,5, ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec le produit isolé dans l'hydrogénation du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène.

Dosage de l'hydrogène actif :
Subst. 123,1 mg volume CH_4 dégagé (0°, 760 mm Hg) 11,36 cm³
soit 0,99 H actif

Préparation du méthoxy-3 diphényl-2-3 propanol-2.

Nous avons procédé à la synthèse de ce diol monométhylé, en vue de sa comparaison avec son isomère, obtenu précédemment.

On prépare une solution de bromure de méthylmagnésium à partir de 9,5 g de CH_3Br et 2,4 g de Mg dans 130 cm³ d'éther anhydre ; on ajoute ensuite 16,2 g d'éther méthylique de la benzoïne.

Après hydrolyse et cristallisation dans la ligroïne, on obtient 13,2 g de substance, F = 71°-73°. Après une seconde cristallisation, le produit fond à 72°,5-74° [litt. 66°-68° (50)].

Analyse :

Dosage de OCH_3 :
Subst. 55,2 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 13,507 cm³ soit 12,64 % OCH_3

Dosage de l'hydrogène actif :
Subst. 174,5 mg volume CH_4 (0°, 760 mm Hg) 15,83 cm³
soit 0,98 H actif

Calculé pour $C_{16}H_{18}O_2$ (M = 242) 12,81 % OCH_3

Spectre IR : ν(O — H) à 3 480 cm^{-1}
Spectre UV : λ_{max} à 214,5 mμ

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure dans le cyclohexane.

Mise en évidence de l'amino-1 diphényl-1-2 propane.

Conditions opératoires :

5,1 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
120 cm³ de cyclohexane
Pression 65 kg Température 60° Durée 7 h.

Le chlorhydrate d'amine formé étant insoluble dans le cyclohexane, on le filtre avec le catalyseur et le sépare de ce dernier par dissolution dans le méthanol. Il fond vers 240° déc. et renferme du chlorure de nickel.

Le dérivé benzoylé obtenu à partir de ce chlorhydrate fond à 197°-199° après cristallisation dans l'alcool [litt. 198°-199° (34)].

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 89,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,87 cm³ soit 4,47 % N
calc. 4,44 % N

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Conditions opératoires :

2,4 g de nitrosochlorure en suspension dans 80 cm³ d'éther,
1 g de $LiAlH_4$ en suspension dans 15 cm³ d'éther.

On chauffe au bain-marie 2 h ; on ajoute de l'eau, de la soude caustique et l'on décante.

Dosage des chlorures dans la couche aqueuse étendue à 250 cm³ :
Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 8,50 cm³
soit en totalité 301,8 mg Cl (calc. 328,3)

La couche éthérée est extraite à HCl dilué ; la partie non salifiée est constituée par un résidu solide blanc qu'on cristallise dans l'alcool, F = 128°-133°, non identifié.

La couche aqueuse est benzoylée : le dérivé benzoylé fond à 198°-200°, après trois cristallisations dans l'alcool. Il n'y a pas de dépression du point de fusion en mélange avec celui obtenu par hydrogénation du nitrosochlorure dans le cyclohexane.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 84,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,774 cm³ soit 4,57 % N
Calculé pour $C_{22}H_{21}NO$ (M = 315) 4,44 % N

Préparation et hydrogénation de la *ms*-méthyldésoxybenzoine oxime.

I. *Préparation de la cétone* selon le mode opératoire de Meyer et Oelkers (60) :

15 g de désoxybenzoïne sont additionnés à une solution d'éthoxyde de sodium (1,76 g de Na dans 22 cm³ d'alcool absolu). La solution prend une teinte rouge par chauffage au bain-marie pendant quelques minutes ; on la laisse refroidir, puis on ajoute 11 g de CH_3I ; après chauffage de 15 mn, on évapore les solvants et l'on verse le résidu dans de l'eau ; on fait une extraction à l'éther et distille la cétone deux fois, E_6 = 159°, liquide jaune pâle qui se prend en masse. Après cristallisation dans l'alcool dilué, on obtient 15 g, F = 53°-54°.

II. *Préparation de l'oxime :*

2 g de cétone dissous dans 20 cm³ d'alcool sont traités par une solution de 1 g de $[NH_3OH]Cl$ et 0,6 g de NaOH dans 5 cm³ d'eau. Le mélange est chauffé pendant 6 h, puis versé dans de l'eau : un précipité floconneux se forme. Après deux cristallisations dans l'alcool, l'oxime fond à 132°,5-135° [litt. 120° (58) ; 124°-125° (61, 62)].

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 80,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,61 cm³ soit 6,30 % N
Calculé pour $C_{15}H_{15}NO$ (M = 225) 6,22 % N

III. *Hydrogénation de l'oxime :*

a) Hydrogénation du produit cristallisé.

Quantités engagées :
2,6 g d'oxime, F = 132°,5-135°
Ni de 5 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol

Pression 19 kg Température 74° Durée 3 h 30 mn

Il n'y a pas de partie non salifiée. La couche aqueuse laisse après évaporation un produit gommeux qu'on soumet à la benzoylation : le dérivé benzoylé précipite bien. Nous avons effectué les cristallisations suivantes :

— une première cristallisation dans l'alcool, F = 173°-193°
— une deuxième cristallisation dans l'alcool, F = 175°-195°
— une troisième cristallisation dans le benzène, F = 175°-190°
— une quatrième cristallisation dans l'alcool, F = 175°-185°

Ce dernier produit donne une dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé benzoylé, F = 198°-200°, obtenu par réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Dosage de l'azote dans le produit F = 175°-185° :
Subst. 63,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,03 cm³ soit 4,50 % N
Calculé pour $C_{22}H_{21}NO$ (M = 315) 4,44 % N

b) Hydrogénation des résidus de cristallisation.

Quantités engagées :
7,8 g de produit
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm³ de méthanol

Pression 20 kg Température 70° Durée 3 h 45 mn

La solution méthylique est neutralisée par HCl dilué et le méthanol est évaporé. On reprend le résidu par de l'eau et de l'éther. Un précipité se forme ; après filtration, on le cristallise dans HCl dilué. On obtient le chlorhydrate I, F = 288°-291° déc.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 63,2 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 6,425 cm³ soit 14,43 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 83,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,41 cm³ soit 5,71 % N
Calculé pour $C_{15}H_{18}ClN$ (M = 247,5) 14,34 % Cl 5,65 % N

La solution éthérée n'abandonne aucun produit non salifié. La solution aqueuse laisse, après évaporation, un produit solide, légèrement rose, qu'on cristallise dans HCl 3 N ; on obtient le chlorhydrate II, F = 268°-272° déc. (aiguilles).

Dosage du chlore :

Subst. 170,3 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 17,27 cm³ soit 14,39 % Cl

Dosage de l'azote :

Subst. 98,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,02 cm³ soit 5,69 % N

On prépare les dérivés benzoylés à partir de chaque chlorhydrate et à partir des résidus de cristallisation.

— Dérivé benzoylé I, F = 150°-157°.

Dosage de l'azote :

Subst. 82,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,69 cm³ soit 4,55 % N

Calculé pour $C_{22}H_{21}NO$ (M = 315) 4,44 % N

Après trois cristallisations dans l'alcool, le produit fond de 187° à 193°.

— Dérivé benzoylé II, F = 143°-165°.

Dosage de l'azote :

Subst. 132,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,18 cm³ soit 4,42 % N

Après deux cristallisations dans l'alcool, le produit fond de 158° à 173°.

— Dérivé benzoylé III (préparé à partir des résidus de cristallisation).

Après trois cristallisations dans l'alcool, le produit fond à 195°-200° et ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé benzoylé obtenu par réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Réduction du produit, F = 113°-115°, résultant de l'action de la pyridine sur le nitrosochlorure.

I. *Hydrogénation catalytique.*

L'hydrogénation catalytique en présence de Ni de Raney à la pression et à la température ordinaires n'a pas lieu. Il faut donc d'autres conditions.

Première opération.

Quantités engagées :

2 g de produit cristallisé une fois
Ni de 5 g d'alliage de Raney
65 cm³ de méthanol

Pression 64 kg Température 70°-80° Durée 3 h 30 mn

La solution méthylique est neutralisée par HCl dilué. La partie non salifiée est peu importante. La partie salifiée (2,1 g) est une huile qui cristallise lentement en aiguilles ; on prépare un dérivé benzoylé ;

après une cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles qui fondent de 176° à 180°, qu'on analyse et qu'on cristallise à nouveau.

Dosage de l'azote :
Subst. 102,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,04 cm³ soit 4,15 % N

Deuxième cristallisation dans l'alcool, F = 175°-190°
Troisième cristallisation dans l'alcool, F = 175°-190°
Quatrième cristallisation dans l'alcool, F = 175°-197°
Cinquième cristallisation dans l'alcool, F = 177°-198°

Dosage de l'azote sur cette dernière fraction :
Subst. 81,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,53 cm³ soit 4,35 % N

Sixième cristallisation dans le benzène, F = 185°-198°
Septième cristallisation dans l'alcool, F = 194°-200°
Huitième cristallisation dans l'alcool, F = 205°-208°

Ce dernier produit donne une dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé benzoylé obtenu dans la réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 82,69 % C 8,63 % H
Calculé pour $C_{22}H_{21}NO$ (M = 315) 83,80 % C 6,66 % H

Les résultats de la microanalyse nous indiquent que nous ne sommes pas en présence du dérivé benzoylé attendu.

Seconde opération.

Quantités engagées :

10 g de produit provenant de l'évaporation des filtrats de cristallisation
Ni de 7,5 g d'alliage de Raney
120 cm³ de méthanol
Pression 45 kg Température 70°-80° Durée 5 h

La solution aqueuse évaporée abandonne 8,8 g de chlorhydrate brut. On prépare le dérivé benzoylé et l'on obtient 8,9 g de produit brut.

Après trois cristallisations dans l'alcool, le dérivé benzoylé fond à 198°-200° et ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé benzoylé obtenu dans la réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Analyse :

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 84,13 et 84,03 % C 6,91 et 7,03 % H

II. *Réduction par $LiAlH_4$.*

Quantités engagées :

2 g de produit, F = 113°-115° et 0,8 g de $LiAlH_4$ en suspension dans l'éther à l'ébullition pendant 2 h.

Après le traitement habituel, on sépare une solution éthérée exempte de produit non salifié et une solution aqueuse renfermant le chlorhydrate de l'amine qu'on soumet à une benzoylation. Le dérivé benzoylé, cristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de grosses plaques brillantes, fusibles à 160°-162°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 104,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,32 cm³ soit 4,45 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 83,88 et 83,90 % C 6,20 et 6,21 % H
Calculé pour $C_{22}H_{19}NO$ (M = 313) 4,47 % N 84,34 % C 6,07 % H

Hydrogénation du produit, F = 96°,5-99°, résultant de l'action de la pyridine sur le nitrosochlorure.

Quantités engagées :

1,8 g de produit
Ni de 5 g d'alliage de Raney
60 cm³ de méthanol

Pression 48 kg Température 73° Durée 3 h 15 mn

On neutralise la solution méthylique par 7,1 cm³ HCl N (calc. 8), Rdt = 88 %. La couche aqueuse, obtenue après évaporation du méthanol, est benzoylée.

Après trois cristallisations dans l'alcool, le dérivé benzoylé fond de 174° à 190°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 87,5 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,81 cm³ soit 4,49 % N

Dans ce cas aussi, nous n'avons pas pu obtenir un dérivé benzoylé identique à celui obtenu par réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

L'hydrogénation catalytique des produits résultant de l'action des alcools propylique, isopropylique et propargylique sur le nitrosochlorure nous a donné des résultats semblables.

Hydrogénation du dérivé méthoxylé (oximino-1 méthoxy-2 diphényl-1-2 propane) (40).

Obtention de l'amino-1 méthoxy-2 diphényl-1-2 propane.

I. *Réduction en présence de Ni de Raney.*

a) A la pression et à la température ordinaires.

Quantités engagées :

2,5 g de dérivé méthoxylé
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm³ de méthanol

En 2 h, il y a eu fixation de 25 cm³ de H_2 (calc. 439). Le dérivé méthoxylé ne s'hydrogène pas.

b) Sous pression.

Première opération :

Quantités engagées :

4 g de dérivé méthoxylé
Ni de 5 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol

Pression 62 kg Température 69° Durée 4 h

La solution méthylique est neutralisée par 73 cm³ de HCl (0,2 N) (cal. 78) ; Rdt = 93 %. Après évaporation à sec, il reste 4,05 g de résidu salin blanc. Ce résidu est traité à l'éther pour enlever les parties non salifiées (peu importantes), puis le chlorhydrate brut est cristallisé rapidement dans HCl 10 %. Les cristaux fondent à 255°-257° déc.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 106,4 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 9,6 cm³ soit 12,81 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 79 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,84 cm³ soit 5,03 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 69,32 et 69,34 % C 7,37 et 7,09 % H
Calculé pour $C_{16}H_{20}ClNO$ (M = 277,5)
12,79 % Cl 5,04 % N 69,16 % C 7,21 % H

La benzoylation de 850 mg de chlorhydrate donne 700 mg de dérivé benzoylé fondant à 115°-134° après une cristallisation dans l'alcool.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 83,5 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,40 cm³ soit 4,02 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 31,7 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 5,55 cm³ soit 9,04 % OCH_3
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO_2$ (M = 345) 4,05 % N 8,98 % OCH_3

Le dérivé précédent est le mélange des deux diastéréoisomères. Nous avons pu isoler un peu de produit fondant à 134°-137° après cristallisation dans l'alcool.

Seconde opération : obtention de l'amine.

Quantités engagées :

11,6 g de dérivé méthoxylé
Ni de 5 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol

Pression 45 kg Température 75° Durée 3 h

Après filtration du nickel, le méthanol est évaporé. L'amine est distillée (8,5 g) : c'est un liquide incolore, $E_1 = 128^o$; $d^{19} = 1,058$; $n_D^{19} = 1,5612$; R. M. = 69,49 (calc. 69,45).

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 104,6 mg H_2SO_4(0,1 N) 4,305 cm³ soit 5,76 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 42 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 10,18 cm³ soit 12,52 % OCH_3

Calculé pour $C_{16}H_{19}NO$ (M = 241) 5,81 % N 12,86 % OCH_3

II. *Réduction en présence de platine d'Adams.*

a) A la pression et à la température ordinaires.

L'opération a porté sur 2 g de dérivé méthoxylé dissous dans 50 cm³ d'acide acétique glacial et 0,2 g de PtO_2. Il n'y a pas fixation d'hydrogène.

b) Sous pression.

Le mélange précédent est introduit dans l'autoclave.

Pression 63 kg Température 55°-60° Durée 2 h

Le liquide, débarrassé du catalyseur par filtration, est versé dans de l'eau ; le précipité blanc formé est du dérivé méthoxylé inchangé (0,95 g, F = 134°-138°).

La solution acétique est neutralisée par Na_2CO_3 puis extraite à l'éther. La solution éthérée est agitée avec HCl dilué et la solution aqueuse ainsi obtenue laisse, par évaporation, 0,9 g de chlorhydrate qui fond à 252°-254° après cristallisation dans HCl 10 % et qui est identique au précédent (Rdt = 41 %).

Hydrogénation catalytique du dérivé éthoxylé (0ximino-1 éthoxy-2 diphényl-1-2 propane).

Obtention de l'amino-1 éthoxy-2 diphényl-1-2 propane.

Première opération.

Quantités engagées :

15,5 g de dérivé éthoxylé, F = 109°-111°
Ni de 5 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol

Pression 50 kg Température 74° Durée 3 h 20 mn

On filtre le catalyseur, évapore le méthanol et distille l'amine sous pression réduite. On obtient 10,5 g de liquide, $E_3 = 154°,5$; $d^{22} = 1,0352$; $n_D^{22} = 1,5515$; R. M. = 78,65 (calc. 79,46).

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 125,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,88 cm³ soit 5,45 % N

Dosage de OC_2H_5 :

1. Subst. 43,3 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 9,801 cm³ soit 16,98 % OC_2H_5
2. Subst. 55,1 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 12,494 cm³ soit 17 % OC_2H_5

Calculé pour $C_{17}H_{21}NO$ (M = 255) 5,49 % N 17,65 % OC_2H_5

Seconde opération.

Quantités engagées :

5,6 g de dérivé éthoxylé
Ni de 5 g d'alliage de Raney
60 cm³ de méthanol

Pression 51 kg Température 76°,5 Durée 3 h

Le méthanol est évaporé et le résidu est benzoylé. Deux cristallisations dans l'alcool laissent 1,4 g de dérivé benzoylé, F = vers 155°-156°.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 81,5 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,26 cm³ soit 3,88 % N

Dosage de OC_2H_5 :

1. Subst. 25,1 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,009 cm³ soit 11,98 % OC_2H_5
2. Subst. 19,9 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,287 cm³ soit 12,39 % OC_2H_5

Calculé pour $C_{24}H_{25}NO_2$ (M = 359) 3,90 % N 12,53 % OC_2H_5

Réduction du dérivé allyloxylé par $LiAlH_4$ (oximino-1 allyloxy-2 diphényl-1-2 propane).

Obtention du dérivé benzoylé de l'amine prévue.

Quantités engagées :

2 g de produit dissous dans l'éther
0,8 g de $LiAlH_4$

On chauffe au bain-marie pendant 2 h 30 mn. On procède au traitement habituel.

Partie non salifiée : 0,7 g.
Dérivé benzoylé brut : 1,3 g (Rdt = 50 %).

Après cristallisation dans peu d'alcool, le dérivé benzoylé fond à 154°-156°,5.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 104,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,886 cm³ soit 3,85 % N
Calculé pour $C_{25}H_{25}NO_2$ (M = 371) 3,77 % N

Décomposition thermique du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène

6,37 g de nitrosochlorure sont chauffés sous vide au four électrique à 200° pendant quatre jours. Un liquide reflue dans la partie froide du tube.

Analyse des gaz :

Volume total des gaz : 370 cm³ sous 528,5 mm Hg et à 21°. On prélève 55,4 cm³ sous 752,5 mm Hg ; après action de l'eau, il reste 11 cm³ ; après action de la soude, il reste 9,2 cm³ ; le sulfate ferreux n'absorbe rien ; après action de l'alcool (ou après réduction par l'hydrogène sur de la mousse de platine), il reste 7,8 cm³.

Volume total des gaz	(0°, 760 mm Hg)	:	238,9 cm³
Volume prélevé	—	:	50,93 cm³
Volume absorbé par l'eau	—	:	40,82 cm³
Volume absorbé par NaOH	—	:	1,65 cm³
Volume absorbé par l'alcool (après correction)	—	:	1,22 cm³
Volume résiduel	—	:	7,23 cm³

Composition des gaz formés :

80,1 % de chlorure d'hydrogène,
14,2 % d'azote,
3,2 % de dioxyde de carbone (incertain),
2,4 % d'hémioxyde d'azote.

Nous avons fait d'autres essais vers 150°-200° en faisant varier la durée du chauffage. Les résultats obtenus ont été à peu près semblables.

Les résidus noirs solides de quatre opérations portant sur 23,4 g de nitrosochlorure sont réunis et distillés. On recueille 8,3 g d'un liquide jaune distillant entre 140° et 175° sous 8 mm (la majeure partie du produit passe à 175°) et qui se solidifie très rapidement. Après deux cristallisations dans l'alcool, on obtient 3,35 g de prismes allongés, fusibles à 118°-120°.

Analyse :

Cryoscopie :

1. Subst. 0,06407 g dioxane 9,1612 g $\Delta t = 0°,154$ soit M = 222,5
2. Subst. 0,09889 g dioxane 9,1612 g $\Delta t = 0°,244$ soit M = 216,8

Dosage de l'azote :

Subst. 69,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,105 cm³ soit 6,26 % N

Dosage de l'hydrogène actif :

1. Subst. 112,37 mg volume CH_4 (0° et 760 mm Hg) 0,81 cm³ soit 0,072 H actif

2. Subst. 159,2 mg volume CH_4 (0° et 760 mm Hg) 0,896 cm³
soit 0,056 H actif

Calculé pour la diphényl-3-4 isoxazoline $C_{15}H_{13}NO$ (M = 223) 6,27 % N
Spectre IR : ν(C = N probable) à 1 595 cm^{-1}
Spectre UV : λ_{max} à 266 mμ

Préparation de la diphényl-3-5 isoxazoline et comparaison avec la diphényl-3-4 isoxazoline.

1. *Préparation de la chloro-3 phényl-3 propiophénone :*

Selon les indications de Vorländer et Mumme (63), on fait passer du chlorure d'hydrogène dans une solution de 20 g de chalcone dans 120 g d'acide acétique glacial jusqu'à saturation. On obtient une masse solide qu'on filtre, lave à l'eau et à l'alcool dilué. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient 14,6 g de chlorhydrochalcone, F = 119°. Par concentration du filtrat, on récupère 4 g de substance.

2. *Préparation de la diphényl-3-5 isoxazoline :*

Nous avons utilisé le mode opératoire de Rupe (55) ; l'opération a été effectuée à partir de 18 g de chlorhydrochalcone dissous dans de l'alcool, 12 g de chlorure d'hydroxylammonium et 7,8 g de carbonate de sodium, ces deux sels dissous dans un peu d'eau. On chauffe 1 h 30 mn au bain-marie. puis on verse la solution dans de l'eau ; un précipité apparaît. Après cristallisation dans l'alcool dilué, on obtient 8,5 g de diphényl-3-5 isoxazoline, F = 76°-77°,5.

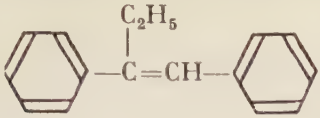
Dosage de l'hydrogène actif :

1. Subst. 117,9 mg volume CH_4 (0° et 760 mm Hg) 0,18 cm³
soit 0,015 H actif
2. Subst. 119,8 mg volume CH_4 (0° et 760 mm Hg) 0,717 cm³
soit 0,059 H actif

Spectre IR : ν(C = N probable) à 1 590 cm^{-1}
Spectre UV : λ_{max} à 265 mμ

La comparaison du spectre en lumière ultraviolette et du dosage de l'hydrogène actif de la diphényl-3-5 isoxazoline avec ceux du produit obtenu précédemment semble être en faveur de la structure de la diphényl-3-4 isoxazoline. Nous avons vérifié en outre que cette substance n'a pas les propriétés d'une oxime en effectuant, après chauffage dans l'acide chlorhydrique, la réaction de Bamberger.

α-ÉTHYLSTILBÈNE (DIPHÉNYL-1-2 BUTÈNE-1)



PRÉPARATION DE L'HYDROCARBURE d'après KLAGES (64).

On prépare une solution de bromure d'éthylmagnésium à partir de 6 g de Mg et 27 g de C_2H_5Br dans 200 cm³ d'éther ; on ajoute 36 g de désoxybenzoïne. Après hydrolyse, le carbinol est distillé, E_{10} = 172°-174° (30 g). On le déshydrate par 15 g d'acide oxalique anhydre pendant 2 h à 160°. Par distillation, on obtient 22 g d'hydrocarbure E_{10} = 160°-164° ; d^{19} = 1,009 ; n_D^{19} = 1,5982 [litt. d_0^{18} = 1,024 ; n_D^{18} = 1,593 (65)] ; R. M. = 70,3 (calc. 68,45) ; Rdt = 42 %.

PRÉPARATION DU NITROSOCHLORURE.

2,4 g d'hydrocarbure sont dissous dans 5 cm³ de chloroforme et refroidis à — 50° ; on laisse distiller 0,9 g de NOCl, la solution se colore en rouge. A — 30°, on remarque la formation d'un précipité ; on laisse la température remonter jusqu'à — 10° ; par filtration et lavage à la ligroïne, on obtient 2,15 g de nitrosochlorure, F = 94°-96° déc. Rdt = 69 %. Par cristallisation dans la ligroïne, le nitrosochlorure se présente sous forme de cristaux brillants, F = 102°-104° déc.

Analyse :

Dosage du chlore (HCl libéré par action du méthanol) :
Subst. 86,7 mg NaOH (0,1 N) 3,19 cm³ soit 13,06 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 78,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,726 cm³ soit 4,88 % N
Calculé pour $C_{16}H_{16}ClNO$ (M = 273,5) 12,98 % Cl 5,11 % N

ACTION DU MÉTHANOL.

Obtention de l'oximino-1 méthoxy-2 diphényl-1-2 butane.

1,7 g de nitrosochlorure sont traités par 30 cm³ de méthanol. Le nitrosochlorure se dissout très lentement. On laisse 1 h en contact, puis on verse la solution dans de l'eau ; il se forme un précipité légèrement collant ; on le laisse sécher à l'air, puis on le cristallise dans le méthanol dilué, F = 142°-144°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 97,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,707 cm³ soit 5,32 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 33,1 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 7,37 cm³ soit 11,50 % OCH_3
Calculé pour $C_{17}H_{19}NO_2$ (M = 269) 5,20 %N 11,52 % OCH_3

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

I. *Dans le méthanol.*

Obtention d'un mélange d'amines.

a) L'opération a porté sur :

15 g de nitrosochlorure
Ni de 10 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol
Pression 54 kg Température 112° Durée 4 h 15 mn

On filtre le catalyseur. La solution méthylique est à pH 5. On évapore le méthanol puis on traite le résidu par de l'eau et de l'éther. La solution éthérée laisse, après évaporation, 6 g de substance non salifiée. La solution aqueuse est traitée par de la soude et l'amine est extraite à l'éther. Par distillation, on obtient 4,8 g d'amine, E_2 = 154°-160°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
1. Subst. 107,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,40 cm³ soit 5,73 % N
2. Subst. 88 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,59 cm³ soit 5,71 % N

Dosage de OCH_3 :
1. Subst. 22,7 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,029 cm³ soit 6,89 % OCH_3
2. Subst. 31,6 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,27 cm³ soit 6,98 % OCH_3

Calculé pour $C_{16}H_{19}N$ (M = 225) 6,22 % N
$C_{17}H_{21}NO$ (M = 255) 5,49 % N 12,16 % OCH_3

D'après le dosage de OCH_3, nous voyons qu'il y a 57 % d'amine méthoxylée.

b) L'opération a été faite à partir de :

12,7 g de nitrosochlorure
Ni de 15 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol
2 g de NaOH pour capter HCl
Pression 52 kg Température 100° Durée 4 h

La solution méthylique est à pH 8. On l'acidifie par HCl jusqu'à pH 4. Après traitement comme dans le cas précédent, on obtient 3,1 g de produit non salifié, coloré en brun rouge et par distillation 5,5 g d'amine, E_3 = 165°-175°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 93,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,805 cm³ soit 5,69 % N

Dosage de OCH_3 :

1. Subst. 28,2 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,345 cm³ soit 7,96 % OCH_3
2. Subst. 31,9 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,597 cm³ soit 7,45 % OCH_3
3. Subst. 28,4 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,339 cm³ soit 7,89 % OCH_3

Il y a 64 % d'amine méthoxylée.

Nous avons fait aussi une hydrogénation en utilisant MgO pour capter HCl et avons obtenu des résultats semblables.

II. *Dans le dioxane.*

Obtention du dérivé benzoylé de l'amino-1 diphényl-1-2 butane.

L'opération a porté sur :

4,9 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
80 cm³ de dioxane pur

Pression 54 kg Température 80° Durée 5 h 30 mn

Après filtration du catalyseur, la solution est verte et neutre.

Dosage des chlorures dans la solution étendue à 100 cm³ :

Prélèvement 2 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 2,1 cm³
soit en totalité 144,62 mg Cl (calc. 636)

On acidifie par HCl dilué, évapore le dioxane sous pression réduite et le résidu est extrait à l'éther.

La solution éthérée laisse un important résidu huileux jaune. La solution aqueuse laisse un résidu noir moins important qu'on benzoyle : le dérivé benzoylé précipite bien. Après deux cristallisations dans l'alcool, le produit fond à 221°-223°.

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

L'opération a été effectuée à partir de :

6,35 g de nitrosochlorure
2 g de $LiAlH_4$
50 cm³ d'éther anhydre

La réaction est exothermique ; on chauffe au bain-marie pendant 2 h. Après traitement à l'eau, on filtre $Al(OH)_3$ et sépare les deux couches.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 120 cm³ :

Prélèvement 2 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 8,52 cm³
soit en totalité 725,65 mg Cl (calc. 824,2)

La solution éthérée est extraite à HCl dilué. La solution aqueuse laisse, après évaporation, 3,6 g de chlorhydrate (Rdt = 60 %) qu'on cristallise dans HCl dilué, F = 257°.

Analyse :

Dosage du chlore :

Subst. 95 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 9,12 cm³ soit 13,62 % Cl

Dosage de l'azote :

Subst. 78,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,01 cm³ soit 5,35 % N

Calculé pour $C_{16}H_{20}ClN$ (M = 261,5) 13,57 % Cl 5,35 % N

A partir du chlorhydrate cristallisé, on prépare le dérivé benzoylé ; après deux cristallisations dans l'alcool, le dérivé fond à 223°-225° et ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec celui obtenu par hydrogénation du nitrosochlorure dans le dioxane.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 82,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,56 cm³ soit 4,34 % N

Calculé pour $C_{23}H_{23}NO$ (M = 329) 4,26 % N

La partie non salifiée est cristallisée dans l'alcool ; on obtient très peu de produit fondant à 130°-134°.

Dosage de l'azote :

Subst. 69,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,96 cm³ soit 5,99 % N

Il pourrait s'agir de l'α-éthyldésoxybenzoïne oxime [litt. F = 129°-130° (66)] renfermant 5,85 % N que nous n'avons pas réussi à obtenir cristallisée en suivant les indications de l'auteur.

Hydrogénation catalytique du dérivé méthoxylé (oximino-1 méthoxy-2 diphényl-1-2 butane).

Obtention de l'amino-1 méthoxy-2 diphényl-1-2 butane.

Quantités engagées :

15,5 g de dérivé méthoxylé
Ni de 15 g d'alliage de Raney
70 cm³ de méthanol

Pression 54 kg Température 112° Durée 4 h

On filtre le catalyseur et évapore le méthanol. Il reste de l'eau et une huile. On décante l'huile et extrait la solution aqueuse à l'éther ; par distillation, on recueille 12,8 g d'amine, $E_{1,5}$ = 155°-158° ; Rdt = 87 %.

Analyse :

Dosage de l'azote (après traitement à l'anhydride acétique) :

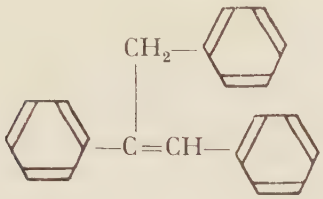
Subst. 98,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,778 cm³ soit 5,38 % N

Dosage de OCH_3 :

1. Subst. 32,6 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 7,667 cm³ soit 12,15 % OCH_3
2. Subst. 29,8 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,908 cm³ soit 11,98 % OCH_3

Calculé pour $C_{17}H_{21}NO$ (M = 255) 5,49 % N 12,16 % OCH_3

α-BENZYLSTILBÈNE (TRIPHÉNYL-1-2-3 PROPÈNE-1)



PRÉPARATION DE L'HYDROCARBURE d'après RAMART et AMAGAT (67).

On prépare une solution de chlorure de benzylmagnésium à partir de 6 g de Mg et 32 g de chlorure de benzyle dans 150 cm³ d'éther anhydre ; on ajoute ensuite 35 g de désoxybenzoïne dissoute dans un mélange d'éther et de benzène. On obtient après hydrolyse 64 g de carbinol brut. Par cristallisation dans l'alcool, on recueille 50 g de carbinol fondant à 85°-87° qu'on chauffe pendant 2 h à 160° en présence de 30 g d'acide oxalique anhydre. On isole par distillation la fraction passant à 185°-200° sous 1 mm. Après cristallisation dans la ligroïne, il reste 30 g d'hydrocarbure, F = 59°-62° ; Rdt = 44 %.

PRÉPARATION DU NITROSOCHLORURE.

On refroidit à — 15° une solution de 7,8 g d'hydrocarbure dans 8 cm³ de chloroforme, puis on laisse distiller 2,15 g de NOCl (excès de 20 %). Un précipité se forme lentement ; on l'abandonne une journée à 0°, puis on le filtre et le lave avec un peu de benzène. On obtient 5 g de nitrosochlorure fondant à 135°-137° déc. Rdt = 52 %. On peut cristalliser le nitrosochlorure dans un mélange de ligroïne et de chloroforme.

Analyse :

Dosage du chlore (par action de la pipéridine) :

Subst. 101,9 mg	$AgNO_3$ (0,04 N) 7,515 cm³	soit 10,47 % Cl

Dosage de l'azote :

Subst. 86,5 mg	H_2SO_4 (0,1 N) 2,54 cm³	soit 4,09 % N
Calculé pour $C_{21}H_{18}ClNO$ (M = 335,5)	10,58 % Cl	4,17 % N

ACTION DU MÉTHANOL.

Obtention de l'oximino-1 méthoxy-2 triphényl-1-2-3 propane.

2 g de nitrosochlorure sont traités par 50 cm³ de méthanol ; le nitrosochlorure se dissout très lentement ; au bout de 30 mn, on filtre le nitrosochlorure non dissous, puis on verse la solution dans de l'eau ; il se forme

un lait puis un précipité floconneux blanc. Après cristallisation dans l'alcool, le dérivé méthoxylé fond à 175°-177°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 92,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,73 cm³ soit 4,13 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 41,5 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 7,37 cm³ soit 9,17 % OCH_3

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 80,18 et 80,29 % C 6,67 et 6,60 % H

Calculé pour $C_{22}H_{21}NO_2$ (M = 331)
4,23 % N 9,36 % OCH_3 79,76 % C 6,34 % H

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Obtention du dérivé benzoylé de l'amino-1 triphényl-1-2-3 propane.

L'opération a été effectuée à partir de :

3,7 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm³ de méthanol

Pression 44 kg Température 80°-84° Durée 5 h

Après filtration du catalyseur, la solution méthylique est neutre.

Dosage des chlorures dans la solution étendue à 200 cm³ :
Prélèvement 5 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 6,31 cm³
soit en totalité 358,5 mg Cl (calc. 391,5)

On acidifie légèrement et l'on évapore le méthanol ; on concentre un peu la solution aqueuse restante. Le chlorhydrate précipite avant évaporation totale ; on agite la suspension de chlorhydrate avec de l'éther, filtre et décante les deux couches.

On obtient 1,5 g de chlorhydrate filtré (A), F = 240°-250° et 1,4 g de chlorhydrate (B) vert, par évaporation de la solution aqueuse. Rdt = 81 %.

Analyse :

Chlorhydrate (A) :

Dosage du chlore :
Subst. 94,7 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 6,81 cm³ soit 10,19 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 94,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,54 cm³ soit 3,77 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 27,1 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 0 cm³ soit 0 % OCH_3

Chlorhydrate (B) :

Dosage de OCH_3 :
Subst. 49,5 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,58 cm³ soit 3,7 % OCH_3
Calculé pour $C_{21}H_{22}ClN$ (M = 323,5) 10,97 % Cl 4,32 % N

Les cristallisations des deux chlorhydrates obtenus nous donnent un même produit, F = 255°. On prépare le dérivé benzoylé qui fond à 190°-201° après deux cristallisations dans l'alcool.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 83,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,21 cm³ soit 3,69 % N

Calculé pour $C_{28}H_{25}NO$ (M = 391) 3,58 % N

Absence de OCH_3.

La partie non salifiée obtenue par évaporation de la solution éthérée est constituée par 0,4 g de substance cristallisée en aiguilles. Le produit cristallisé dans l'alcool, F = 122°-123°, ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec l'α-benzyldésoxybenzoïne préparée par action du chlorure de benzyle et de la désoxybenzoïne en présence de NaOH (60, 66).

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Quantités engagées :

1 g de nitrosochlorure
0,5 g de $LiAlH_4$
100 cm³ d'éther anhydre

La réduction est exothermique ; après chauffage au bain-marie pendant 1 h 30 mn, la solution est traitée par de l'eau, $Al(OH)_3$ est filtré et les deux couches sont séparées.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 130 cm³ :

Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 5,71 cm³
soit en totalité 105,4 mg Cl (calc. 105,8)

La solution éthérée est traitée par HCl 3 N : un précipité apparaît, constitué par 0,95 g de chlorhydrate fondant vers 255° déc. On cristallise dans HCl 2 N, F = 255° déc.

Analyse :

Dosage du chlore :

Subst. 59,7 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 4,66 cm³ soit 11,08 % Cl

Dosage de l'azote :

Subst. 74,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,256 cm³ soit 4,23 % N

Calculé pour $C_{21}H_{22}ClN$ (M = 323,5) 10,97 % Cl 4,32 % N

On prépare le dérivé benzoylé : celui-ci précipite bien ; on obtient, après cristallisation dans l'alcool, un produit fondant de 192° à 202° et ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé benzoylé obtenu dans l'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 76,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,955 cm³ soit 3,59 % N
Calculé pour $C_{28}H_{25}NO$ (M = 391) 3,58 % N

Traitement du dérivé méthoxylé par HCl dans le méthanol.

Obtention de l'oxime de l'α-phénylchalcone.

0,5 g de dérivé méthoxylé est traité par 15 cm³ d'une solution méthylique 0,2 N de HCl. On chauffe à reflux pendant 2 h 30 mn, puis on verse la solution dans de l'eau. On extrait à l'éther.

Après évaporation de l'éther, il reste un produit partiellement solide jaune orangé ; après une journée de repos, le produit est solide, 0,3 g fondant de 55° à 155°.

Dosage de OCH_3 :
Subst. 34,8 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 1,31 cm³ soit 1,94 % OCH_3

On cristallise dans un mélange de ligroïne et d'alcool ; on obtient 0,1 g de produit fondant à 205°-208°.

Autre synthèse selon Knoevenagel et Weissgerber (42).

Dans une solution de 10 g de désoxybenzoïne et de 50 g de benzaldéhyde dans le même volume d'alcool, on laisse couler, en refroidissant par de l'eau glacée, une solution de 4 g de KOH dans un mélange de 10 cm³ d'eau et de 10 cm³ d'alcool. Après avoir agité pendant 2 à 3 h, on abandonne le mélange pendant 2 jours vers 5° ; un précipité s'est formé ; par filtration, on obtient 6 g de substance fondant de 100° à 180°. Après l'avoir fait digérer dans l'alcool éthylique au bain-marie pendant 20 mn, on filtre le produit non dissous constitué par de la benzamarone et l'on obtient par refroidissement du filtrat 4,1 g de produit fondant à 100°-105° ; après une cristallisation dans l'alcool, l'α-phénylchalcone fond à 102°-105° (3,5 g). Rdt = 24 %.

3 g de phénylchalcone sont traités par 3 g de chlorure d'hydroxylammonium dans 25 cm³ de pyridine à reflux pendant 4 h. On verse la solution dans de l'eau et on la neutralise par H_2SO_4 : il se forme une pâte blanche et un précipité floconneux. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient 0,7 g de produit fondant de 190° à 205°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 77,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,46 cm³ soit 4,46 % N
Calculé pour $C_{21}H_{17}NO$ (M = 299) 4,68 % N

Après cristallisation dans l'alcool, on obtient 0,45 g d'oxime, F = 207°,5-208° [litt. 208° (42, 43)] ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec le produit obtenu par traitement du dérivé méthoxylé par HCl dans le méthanol. Cette oxime ne donne pas a réaction de Bamberger par le traitement habituel.

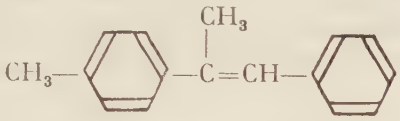
Dosage de l'hydrogène actif :

Subst. 122 mg volume CH_4 dégagé (0°, 760 mm Hg) 8,43 cm³ soit 0,92 H actif

Spectre IR : ν(O — H) à 3 230 cm^{-1} (bande large)
ν(= CH) à 890 cm^{-1}
ν(C = C ou C = N) à 1 595 cm^{-1}

Spectre UV : λ_{max} à 288 mμ

α-MÉTHYL *p*-MÉTHYLSTILBÈNE (PHÉNYL-1 *p*-TOLYL-2 PROPÈNE-1)



PRÉPARATION DE L'HYDROCARBURE d'après HOLBEIN (10).

La condensation de 28 g de *p*-méthylacétophénone avec une solution éthérée de chlorure de benzylmagnésium (6 g de Mg et 32 g de chlorure de benzyle dans 150 cm³ d'éther) donne, après hydrolyse, 38 g de carbinol, E_{10} = 178°. Après déshydratation par 20 g d'acide oxalique anhydre à 165° pendant 2 h, on obtient 35 g de composé éthylénique brut (Rdt = 67 %). Après cristallisation dans l'alcool dilué, le produit fond à 62°-64° [litt. 61°-63° (10) ; 67° (68)].

Dosage des doubles liaisons par semi-microhydrogénation :

Subst. 70 mg H_2 fixé 7,25 cm³ (calc. 7,54)
soit 0,96 double liaison.

PRÉPARATION DU NITROSOCHLORURE.

2,6 g d'hydrocarbure dans quelques centimètres cubes de $CHCl_3$ sont refroidis à — 15° ; on distille 0,88 g de NOCl (excès de 10 %). On abandonne le mélange pendant 5 h à — 5°, puis on filtre le précipité et on le lave à la ligroïne : 2,6 g de nitrosochlorure, F = 87° déc., Rdt = 76 %. Le nitrosochlorure peut être cristallisé dans un mélange de ligroïne et de benzène ; il précipite en longues aiguilles fusibles à 88° déc.

Analyse :

Dosage du chlore :

1. dosage de l'acidité libérée par action de CH_3OH :

Subst. 106,1 mg NaOH (0,1 N) 3,89 cm³ soit 13,03 % Cl

2. par action de la pipéridine :

Subst. 96,1 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 8,85 cm³ soit 13,08 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 108,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,544 cm³ soit 4,56 % N
Calculé pour $C_{16}H_{16}ClNO$ (M = 273,5) 12,98 % Cl 5,12 % N

Action du méthanol.

Obtention de l'oximino-1 méthoxy-2 phényl-1 *p*-tolyl-2 propane.

4,3 g de nitrosochlorure sont traités par 60 cm³ de méthanol ; le nitrosochlorure ne se dissout pas complètement, même à chaud ; on filtre la partie non dissoute.

La solution méthylique est versée dans de l'eau : il se forme un lait et un précipité floconneux ; on attend 30 mn pour filtrer ; on obtient 3,4 g de produit fondant de 120° à 134°. On le cristallise dans l'alcool dilué et l'on obtient 1,7 g de dérivé méthoxylé, F = 152°-154°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 90,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,36 cm³ soit 5,18 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 31,2 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,84 cm³ soit 11,32 % OCH_3

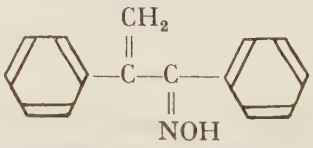
Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 75,92 et 75,83 % C 7,05 et 6,98 % H
Calculé pour $C_{17}H_{19}NO_2$ (M = 269) 5,20 % N 11,52 % OCH_3
75,83 % C 7,06 % H

Action de la pyridine.

1,5 g de nitrosochlorure sont traités par 15 cm³ de pyridine. On agite pendant 1 h puis on tiédit quelques minutes au bain-marie pour obtenir une dissolution complète. Ensuite, on verse la solution dans de l'eau et l'on neutralise par H_2SO_4. Il se forme une pâte jaune qu'on filtre au bout de deux jours ; on obtient un produit fondant de 94° à 100°.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 650 cm³ :
Prélèvement 50 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 10,15 cm³
soit en totalité 187,3 mg Cl (calc. 194,7)

Dosage de l'azote dans le produit brut obtenu :
Subst. 99,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,133 cm³ soit 5,82 % N

Calculé pour  (M = 237) 5,91 % N

Après deux cristallisations dans la ligroïne, le produit fond de 102° à 109° (il semble qu'il y ait fusion à 102° puis à 109°).

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Première opération. —Obtention d'un mélange d'amines.

Quantités engagées :

8,3 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol
Pression 51 kg Température 70° Durée 3 h

On filtre le nickel, évapore le méthanol et extrait à l'éther les produits non salins. L'amine libérée par action de la soude sur la solution aqueuse est extraite à l'éther et distillée, E_4 = 151°-160°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 82,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,44 cm³ soit 5,85 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 37,3 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,6 cm³ soit 9,15 % OCH_3
Calculé pour $C_{16}H_{19}N$ (M = 225) 6,22 % N
$C_{17}H_{21}NO$ (M = 255) 5,49 % N 12,16 % OCH_3

Il y a 75 % d'amine méthoxylée.

La partie non salifiée cristallise partiellement ; on la met sur une assiette poreuse. On obtient 1,2 g de produit blanc qu'on cristallise dans l'alcool dilué. Il fond à 152°-153° et ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé méthoxylé.

Dosage de l'azote :
Subst. 61,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,31 cm³ soit 5,25 % N (calc. 5,20)

Dosage de OCH_3 :
Subst. 27,2 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,4 cm³ soit 12,16 % OCH_3 (calc. 11,52)

Deuxième opération. — Obtention du dérivé benzoylé de l'amino-1 méthoxy-2 phényl-1 *p*-tolyl-2 propane.

Quantités engagées :

8,4 g de nitrosochlorure
Ni de 10 g d'alliage de Raney
85 cm³ de CH_3OH
0,7 g de MgO
Pression 60 kg Température 90° Durée 5 h 20 mn

On filtre le catalyseur ; la solution méthylique est neutre ; on évapore le méthanol. Le résidu est repris par HCl dilué et de l'éther. La solution éthérée laisse après évaporation 1,9 g de produit non salifié, sous forme d'une huile brune. La solution chlorhydrique est traitée par de la soude caustique en excès ; on ajoute de l'éther, filtre l'hydroxyde de magnésium et décante. La solution éthérée renferme l'amine libre qu'on ben-

zoyle. Le dérivé benzoylé ne précipite pas dans la couche éthérée. Après évaporation de l'éther, il reste 7,3 g de produit brut pâteux.

Analyse du dérivé benzoylé brut :

Dosage de l'azote :

Subst. 109,25 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,317 cm³ soit 2,97 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 35,37 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 5,17 cm³ soit 7,55 % OCH_3

Calculé pour $C_{24}H_{25}NO_2$ (M = 359) 3,90 % N 8,63 % OCH_3

On cristallise le dérivé benzoylé brut trois fois dans l'alcool ; on recueille finalement 1,1 g, F = 147°-150°.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 78,35 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,216 cm³ soit 3,96 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 23,77 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,86 cm³ soit 8,38 % OCH_3

Subst. 24,25 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,03 cm³ soit 8,58 % OCH_3

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Obtention du dérivé benzoylé de l'amino-1phényl-1 *p*-tolyl-2 propane.

L'opération a été effectuée à partir de :

2,4 g de nitrosochlorure
1 g de $LiAlH_4$
180 cm³ d'éther anhydre

On chauffe au bain-marie pendant 3 h 30 mn ; après traitement à l'eau et filtration de $Al(OH)_3$, les deux couches sont séparées.

Dosage des chlorures dans la couche aqueuse étendue à 250 cm³ :

Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 7,2 cm³
soit en totalité 255,6 mg Cl (calc. 311,5)

La solution éthérée est extraite à HCl dilué. La solution aqueuse laisse après évaporation 1,1 g de chlorhydrate, F = 260°, Rdt = 48 %.

Analyse :

Dosage du chlore :

Subst. 89,8 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 8,6 cm³ soit 13,60 % Cl

Dosage de l'azote :

Subst. 82,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,203 cm³ soit 5,45 % N

Calculé pour $C_{16}H_{20}ClN$ (M = 261,5) 13,57 % Cl 5,35 % N

0,5 g de chlorhydrate donne 0,5 g de dérivé benzoylé fondant de 190° à 215°.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 83,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,53 cm³ soit 4,26 % N

Calculé pour $C_{23}H_{23}NO$ (M = 329) 4,37 % N

Après cristallisation dans l'alcool, le dérivé benzoylé fond à 217°-220°.

Dosage de l'azote :

Subst. 104 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,203 cm³ soit 4,31 % N

Hydrogénation catalytique du dérivé méthoxylé.

Obtention du dérivé benzoylé de l'amino-1 méthoxy-2 phényl-1 *p*-tolyl-2 propane.

L'opération a été effectuée à partir de :

1,5 g de dérivé méthoxylé
Ni de 5 g d'alliage de Raney
40 cm³ de méthanol

Pression 50 kg Température 73° Durée 4 h 25 mn

La solution méthylique basique est neutralisée par 5,05 cm³ de HCl N (calc. 5,57). Rdt = 90 %. Après évaporation à sec, il reste un chlorhydrate résineux ; on benzoyle et obtient 1,7 g de dérivé benzoylé fondant de 125° à 134°.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 100,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,74 cm³ soit 3,80 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 41,4 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,25 cm³ soit 7,80 % OCH_3

Calculé pour $C_{24}H_{25}NO_2$ (M = 359) 3,90 % N 8,63 % OCH_3

Après cristallisation dans l'alcool dilué, on obtient 700 mg de dérivé benzoylé, F = 147°-149°,5, ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec celui obtenu dans l'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 76 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,11 cm³ soit 3,89 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 27,7 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,49 cm³ soit 8,38 % OCH_3

On cristallise encore une fois dans l'alcool dilué, F = 151°,5-152°,5.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 64,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,80 cm³ soit 3,92 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 25,4 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,10 cm³ soit 8,35 % OCH_3

Hydrogénation catalytique du produit résultant de l'action de la pyridine sur le nitrosochlorure.

Quantités engagées :

5,3 g de produit brut
Ni de 5 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol

Pression 52 kg Température 62° Durée 3 h

La solution méthylique est neutralisée exactement par HCl N et le méthanol est distillé. On évapore la solution aqueuse au bain-marie : il reste un produit solide blanchâtre. Ce chlorhydrate est trituré avec de l'éther qui enlève les produits non salins. On obtient ainsi 4,5 g de chlorhydrate bien blanc, F = 270° déc ; Rdt = 77 %.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 86,5 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 8,2 cm³ soit 13,46 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 80,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,1 cm³ soit 5,41 % N

Calculé pour $C_{16}H_{20}ClN$ (M = 261,5)
13,57 % Cl 5,35 % N 73,42 % C 7,64 % H

On procède à la cristallisation : une partie se dissout dans HCl 2N chaud et le reste dans l'eau chaude ; on obtient d'une part 0,7 g de petites aiguilles, F = 268° déc., d'autre part 1,8 g de grosses aiguilles, F = 295°-296° déc.

Analyse du chlorhydrate, F = 268° :

Dosage du chlore :
Subst. 69 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 6,6 cm³ soit 13,58 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 68,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,58 cm³ soit 5,29 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 73,66 et 73,74 % C 7,88 et 7,90 % H

Analyse du chlorhydrate, F = 295°-296° :

Dosage du chlore :
Subst. 68,5 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 6,5 cm³ soit 13,47 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 74,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,89 cm³ soit 5,40 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 72,78 et 72,90 % C 7,97 et 8,07 % H

Les filtrats de cristallisation du chlorhydrate sont réunis et benzoylés. On obtient 1,2 g de dérivé benzoylé fondant de 185° à 210°.

Analyse :

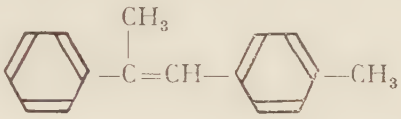
Dosage de l'azote :
Subst. 72,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,17 cm³ soit 4,18 % N
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO$ (M = 329) 4,37 % N 83,89 % C 6,99 % H

On cristallise ce dérivé benzoylé dans l'alcool et l'on obtient 600 mg, F = 217°-220°, ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé benzoylé obtenu par réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Dosage de l'azote :
Subst. 70,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,162 cm³ soit 4,31 % N
Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 83,50 et 83,62 % C 7,24 et 7,17 % H

La benzoylation des deux chlorhydrates ne nous a pas donné de dérivé benzoylé fondant nettement.

α-MÉTHYL *p'*-MÉTHYLSTILBÈNE (*p*-TOLYL-1 PHÉNYL-2 PROPÈNE-1)



PRÉPARATION DE L'HYDROCARBURE.

L'ECUYER et OLIVIER (69) préparent cet hydrocarbure par application de la condensation de MEERWEIN entre le chlorure de *p*-toluènediazonium et l'acide β-méthylcinnamique. DOMBROWSKII, BAL'ON et TASHCHUK (68) le synthétisent par condensation du chlorure de *p*-toluène diazonium avec l'α-méthylstyrolène. Nous avons préféré utiliser la réaction de GRIGNARD selon le mode opératoire suivant :

On prépare une solution de chlorure de *p*-xylylmagnésium à partir de 12 g de Mg et 70 g de chlorure de *p*-xylyle dans 300 cm³ d'éther anhydre ; on additionne ensuite 52 g d'acétophénone. Après hydrolyse, le carbinol est déshydraté par l'acide oxalique anhydre pendant 3 h 30 mn à 160°. Par distillation, on obtient 71 g d'hydrocarbure, E_5 = 150°-152°. Nous remarquons que le produit cristallise partiellement. Par filtration, on obtient 22,4 g de solide qu'on cristallise dans l'alcool : 15 g d'hydrocarbure, F = 55° [litt. 52°-53° (68) ; 55°-56° (69)].

Dosage des doubles liaisons par semi-microhydrogénation :
Subst. 92,07 mg H_2 fixé 9,9 cm³ (calc. 9,92)
soit une double liaison

Préparation du nitrosochlorure.

5,1 g d'hydrocarbure sont dissous dans 5 cm³ de chloroforme et refroidis à — 60°. On laisse distiller 1,78 g de NOCl. Après 3 h 30 mn de repos, la température est remontée à — 30° ; on la laisse remonter lentement pendant 3 h jusque vers — 15°, puis on refroidit ensuite à — 40°. La masse rouge du début s'est transformée en une masse vert jaunâtre ; après addition de ligroïne froide, on filtre 4,45 g de nitrosochlorure à reflets verdâtres, F = 115°-117° déc. Rdt = 66 %.

Analyse :

Dosage du chlore (action de la pipéridine) :
Subst. 71,9 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 6,5 cm³ soit 12,84 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 75,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,84 cm³ soit 5,24 % N
Calculé pour $C_{16}H_{16}ClNO$ (M = 273,5) 12,98 % Cl 5,12 % N

Action du méthanol.

Obtention de l'oximino-1 méthoxy-2 *p*-tolyl-1 phényl-2 propane.

1,3 g de nitrosochlorure sont traités par 20 cm³ de méthanol ; par chauffage au bain-marie pendant 30 s, on obtient une dissolution totale ; après refroidissement, on verse la solution dans de l'eau ; un précipité floconneux se forme. Au bout de 1 h 30 mn, on filtre 1 g de produit fondant de 153° à 163°. Après cristallisation dans l'alcool dilué, le dérivé méthoxylé fond à 167°,5-168°,5.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 64,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,42 cm³ soit 5,28 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 26,3 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 5,86 cm³ soit 11,51 % OCH_3
Calculé pour $C_{17}H_{19}NO_2$ (M = 269) 5,20 % N 11,52 % OCH_3

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Quantités engagées :

6,5 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
0,95 g de soude caustique
80 cm³ de méthanol
Pression 60 kg Température 90° Durée 4 h

On filtre le catalyseur ; on acidifie par HCl jusqu'à pH 4 et évapore le méthanol. Le résidu est repris par de l'eau et de l'éther.

La solution éthérée renferme 1,2 g de substance non salifiée.

La solution aqueuse renferme le chlorhydrate d'amine et du chlorure de sodium ; on traite par de la soude caustique et extrait l'amine libérée à l'éther. L'amine est à nouveau transformée en son chlorhydrate qu'on extrait à l'eau. La solution aqueuse laisse déposer, avant complète évaporation, 500 mg d'aiguilles jaunâtres, F = 215°-220°-déc.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 61,6 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 5,1 cm³ soit 11,76 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 73 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,403 cm³ soit 4,61 % N
Subst. 64,85 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,205 cm³ soit 4,76 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 22 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,13 cm³ soit 9,71 % OCH_3
Subst. 21,95 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,94 cm³ soit 9,26 % OCH_3

Calculé pour $C_{16}H_{20}ClN$ (M = 261,5) 13,57 % Cl 5,35 % N
$C_{17}H_{22}ClNO$ (M = 291,5) 12,18 % Cl 4,80 % N
10,63 % OCH_3

L'évaporation complète de la solution aqueuse laisse un résidu solide coloré en rose. On triture avec de l'éther et un peu de benzène et l'on filtre 1,7 g de chlorhydrate blanc fondant vers 230°-232° déc.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 79,6 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 6,9 cm³ soit 12,31 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 86,05 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,067 cm³ soit 4,99 % N
Subst. 83,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,90 cm³ soit 4,87 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 24,95 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,44 cm³ soit 7,13 % OCH_3

La solution d'éther et de benzène précédente abandonne, après évaporation, un produit solide qu'on reprend à nouveau par un peu d'éther et quelques gouttes de benzène ; par filtration, on obtient 0,55 g de chlorhydrate blanc rosé fondant de 225° à 235° déc.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 77,25 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 6,65 cm³ soit 12,22 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 82,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3 cm³ soit 5,08 % N
Subst. 68,5 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,41 cm³ soit 4,93 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 32,95 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,2 cm³ soit 6,59 % OCH_3

Nous voyons que le chlorhydrate brut renferme environ 74 % de chlorhydrate méthoxylé.

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Obtention du dérivé benzoylé de l'amino-1 *p*-tolyl-1 phényl-2 propane.

Première opération.

Nous avons opéré à partir de :

2,3 g de nitrosochlorure
0,8 g de $LiAlH_4$
100 cm³ d'éther anhydre

On chauffe 3 h au bain-marie ; on traite par de l'eau, filtre $Al(OH)_3$ et sépare les deux couches.

Dosage des chlorures dans la couche aqueuse étendue à 200 cm³ :
Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 7,6 cm³
soit en totalité 215,84 mg Cl

$Al(OH)_3$ renfermant encore des chlorures est agité avec de l'eau, on dose à nouveau les chlorures dans cette solution aqueuse étendue à 125 cm³.

Prélèvement 25 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 6,1 cm³
soit en totalité 43,3 mg Cl

Nous retrouvons donc 259,14 mg Cl (calc. 298,5).

La solution éthérée est extraite à HCl dilué. La solution aqueuse acide laisse, après évaporation, 0,9 g de chlorhydrate brut (Rdt = 43 %). Après cristallisation dans HCl 3 N, on obtient 0,4 g de petites aiguilles fusibles à 247°.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 60,7 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 5,75 cm³ soit 13,45 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 58,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,32 cm³ soit 5,57 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 72,58 et 72,33 % C 7,73 et 7,70 % H

Calculé pour $C_{16}H_{20}ClN$ 13,57 % Cl 5,35 % N
73,42 % C 7,64 % H

Seconde opération.

Quantités engagées :

6,5 g de nitrosochlorure
2,2 g de $LiAlH_4$
250 cm³ d'éther anhydre

La réaction est très exothermique ; on chauffe au bain-marie pendant 1 h 30 mn ; on traite par de l'eau et filtre $Al(OH)_3$.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 200 cm³ :
Prélèvement 5 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 13,1 cm³
soit en totalité 744,1 mg Cl (calc. 843,7)

La solution éthérée est traitée par HCl dilué. La solution aqueuse benzoylée donne 3,3 g de dérivé benzoylé (Rdt = 42 %). Après deux cristallisations dans l'alcool, on obtient 500 mg de dérivé benzoylé, F = 198°-200°.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 57,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,885 cm³ soit 4,58 % N
Subst. 79,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,533 cm³ soit 4,44 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé 83,90 et 83,60 % C 7,16 et 6,97 % H

Calculé pour $C_{23}H_{23}NO$ (M = 329) 4,37 % N 83,89 % C 6,99 % H

La partie non salifiée (2,8 g) est séchée sur une assiette poreuse ; on obtient 1,5 g de solide blanc qu'on cristallise dans l'alcool : 700 mg F = 138°-141° [litt. 120°-122° (62) ; 123°-124° (70)].

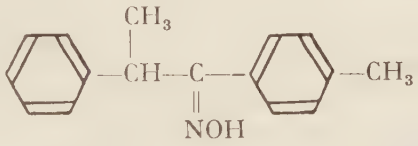
Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 82,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,55 cm³ soit 6,04 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé 80,27 et 80,34 % C 7,11 et 7,15 % H

Calculé pour  (M = 239)

5,86 % N 80,33 % C 7,11 % H

Le produit ne donne pas la réaction de Bamberger.

Hydrogénation catalytique du dérivé méthoxylé.

Obtention du dérivé benzoylé et du chlorhydrate de l'amino-1 méthoxy-2 *p*-tolyl-1 phényl-2 propane.

Première opération.

Quantités engagées :

2,4 g de dérivé méthoxylé
Ni de 5 g d'alliage de Raney
60 cm³ de méthanol

Pression 52 kg Température 67° Durée 3 h 20 mn

On filtre le catalyseur ; la solution méthylique est neutralisée par 8,05 cm³ de HCl N (calc. 8,92). Rdt = 90 %. Après évaporation, on obtient 2,4 g de chlorhydrate rosé solide.

Analyse :

Dosage du chlore :

Subst. 74,9 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 6,2 cm³ soit 11,75 % Cl

Dosage de l'azote :

Subst. 79 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,712 cm³ soit 4,80 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 37,6 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 7,03 cm³ soit 9,67 % OCH_3

Calculé pour $C_{17}H_{22}ClNO$ (M = 291,5) 12,18 % Cl 4,80 % N
10,63 % OCH_3

1 g de chlorhydrate est benzoylé : on obtient 1,4 g de dérivé fondant de 107° à 125°.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 76,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,13 cm³ soit 3,89 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 40,1 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,25 cm³ soit 8,06 % OCH_3

Après trois cristallisations dans l'alcool dilué, le dérivé benzoylé fond à 135°-138°,5.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 58,46 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,69 cm³ soit 4,05 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé 80,42 et 80,18 % C 7,01 et 6,90 % H

Calculé pour $C_{24}H_{25}NO_2$ (M = 359)
3,90 % N 8,63 % OCH_3 80,22 % C 6,96 % H

Seconde opération.

Quantités engagées :

4,2 g de dérivé méthoxylé, F = 163°-165°
Ni de 5 g d'alliage de Raney
60 cm³ de méthanol

Pression 60 kg Température 80°-90° Durée 4 h

Après filtration du catalyseur, on acidifie la solution méthylique jusqu'à pH 5, évapore le méthanol et reprend le résidu par de l'eau et de l'éther.

La solution éthérée laisse 1,2 g de produit non salifié, partiellement solide.

La solution aqueuse laisse, après évaporation, 3,5 g de chlorhydrate fondant à 200°-210°.

Analyse :

Dosage du chlore :

Subst. 83,45 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 7,05 cm³ soit 12 % Cl
Subst. 113,1 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 9,5 cm³ soit 11,93 % Cl

Dosage de l'azote :

Subst. 107,65 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,618 cm³ soit 4,70 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 32,7 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,55 cm³ soit 10,35 % OCH_3

On cristallise 2,8 g de chlorhydrate dans un peu d'eau ; on obtient 1,35 g de substance fondant de 202° à 214° déc. de pureté améliorée.

Analyse :

Dosage du chlore :

Subst. 61 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 5,125 cm³ soit 11,93 % Cl

Dosage de l'azote :

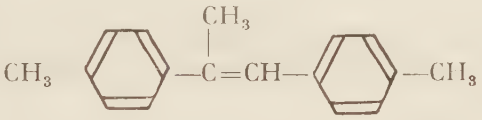
Subst. 63,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,184 cm³ soit 4,78 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 37,9 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 7,84 cm³ soit 10,69 % OCH_3

Calculé pour $C_{17}H_{22}ClNO$ (M = 291,5) 12,18 % Cl 4,80 % N
10,63 % OCH_3

α-MÉTHYL *p*-MÉTHYL *p'*-MÉTHYLSTILBÈNE (DI *p*-TOLYL-1-2 PROPÈNE-1)



PRÉPARATION DE L'HYDROCARBURE.

Cet hydrocarbure a déjà été préparé par DOMBROVSKII, BAL'ON et TASHCHUK (68) par condensation entre le chlorure de *p*-toluènediazonium et l'α-*p*-diméthylstyrolène. Nous avons utilisé la réaction de GRIGNARD et opéré de la façon suivante :

Le carbinol correspondant est préparé à partir de 12 g de Mg, 70 g de chlorure de *p*-xylyle dans 300 cm³ d'éther anhydre, puis addition de 57,5 g de *p*-méthylacétophénone. Après hydrolyse, on le déshydrate par 40 g d'acide oxalique anhydre pendant 5 h. La distillation de l'hydrocarbure nous donne les résultats suivants :

— première fraction : E_6 = 166°-170° 28 g liquide
— deuxième fraction : E_6 = 170°-173° 29 g liquide
— troisième fraction : E_6 = 173°-178° 22 g liquide qui s'est solidifié.

La deuxième fraction ne tarde pas à cristalliser ; la première fraction cristallise partiellement au froid ; après filtration du solide, il reste :

22 g de produit liquide dans la première fraction,
18 g de produit liquide dans la deuxième fraction.

On cristallise tout le solide obtenu (36 g, Rdt = 45 %) dans l'alcool et obtient 26 g de composé éthylénique, F = 70°-71° [litt. 68°-69° (68)].

Le produit liquide est à nouveau distillé, E_{12} = 173°-176° ; $d^{22,8}$ = 0,988 ; $n_D^{22,8}$ = 1,597 ; R. M. = 76,58 (calc. 73,07).

Cryoscopie du produit liquide :

Subst. 0,2711 g benzène 7,788 g Δt = 0°,85 soit M = 210 (calc. 222)

Dosage des doubles liaisons (Mac Ihliney) :

Subst. 177 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 12,8 cm³
soit 0,80 double liaison

Préparation du nitrosochlorure a partir de l'hydrocarbure solide.

2,2 g d'hydrocarbure sont dissous dans 2 cm³ de $CHCl_3$ et refroidis à — 50° ; on distille 0,64 g de NOCl. La solution se colore en rouge et il semble qu'il n'y ait pas réaction à cette température ; on laisse remonter la température vers — 5° pendant une douzaine d'heures ; on filtre le solide blanc apparu, on le lave à la ligroïne : 2,3 g de nitrosochlorure, F = 107° déc. ; Rdt = 83 %.

Analyse :

Dosage du chlore (action de $NaOCH_3$) :

Subst. 152 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 13,5 cm³ soit 12,61 % Cl

Dosage de l'azote :

Subst. 101,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,15 cm³ soit 4,35 % N

Calculé pour $C_{17}H_{18}ClNO$ (M = 287,5) 12,35 % Cl 4,87 % N

L'action de NOCl sur le produit liquide n'a donné que très peu de nitrosochlorure impur, F = 78° déc.

Action du méthanol.

Obtention de l'oximino-1 méthoxy-2 di *p*-tolyl-1-2 propane.

On dissout 1,5 g de nitrosochlorure dans le méthanol chaud, puis on verse la solution dans de l'eau ; un précipité se forme ; on le filtre et le cristallise dans l'alcool, F = 185°-187°.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 500 cm³ :

Prélèvement 50 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 12,1 cm³
soit en totalité 171,8 mg Cl (calc. 185,2)

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 86 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,045 cm³ soit 4,96 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 36,1 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 7,62 cm³ soit 10,90 % OCH_3

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 76,53 et 76,23 % C 7,58 et 7,50 % H

Calculé pour $C_{18}H_{21}NO_2$ (M = 283) 4,95 % N 10,78 % OCH_3
76,32 % C 7,42 % H

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Quantités engagées :

5,5 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
0,4 g de MgO
80 cm³ de méthanol

Pression 60 kg Température 85° Durée 5 h 20 mn

On filtre le catalyseur, évapore le méthanol ; le résidu est traité par de l'eau et de l'éther.

La solution éthérée est traitée par HCl dilué jusqu'à pH 3-4 pour transformer l'amine en chlorhydrate.

La solution éthérée laisse après évaporation 1,05 g de substance non salifiée.

La solution aqueuse est évaporée dans un courant d'air : on obtient 2,9 g de chlorhydrate blanc, F = 230°-245° déc. (le produit brunit déjà vers 210°).

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 87,71 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 7,25 cm³ soit 11,74 % Cl
Subst. 93,53 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 7,85 cm³ soit 11,92 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 71,16 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,265 cm³ soit 4,46 % N
Subst. 82,46 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,66 cm³ soit 4,52 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 19,42 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,08 cm³ soit 8,21 % OCH_3
Subst. 24,56 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,1 cm³ soit 8,62 % OCH_3

Calculé pour $C_{17}H_{22}ClN$ (M = 275,5) 12,88 % Cl 5,08 % N
$C_{18}H_{24}ClNO$ (M = 305,5) 11,62 % Cl 4,58 % N
10,15 % OCH_3

On cristallise le chlorhydrate dans un peu d'eau : il reprécipite 1,35 g de composition non améliorée, F = 235°-237° déc.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 68,44 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 5,7 cm³ soit 11,83 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 85,11 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,73 cm³ soit 4,49 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 23,02 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,86 cm³ soit 8,65 % OCH_3
Subst. 25,35 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,02 cm³ soit 8,19 % OCH_3

Le chlorhydrate obtenu renferme 82 % de chlorhydrate méthoxylé.

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Obtention du dérivé benzoylé de l'amino-1 di *p*-tolyl-1-2 propane.

L'opération a été effectuée à partir de :

4 g de nitrosochlorure
1,6 g de $LiAlH_4$
100 cm³ d'éther anhydre

On chauffe 2 h au bain-marie, décompose l'excès de $LiAlH_4$ par l'eau et filtre $Al(OH)_3$.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 250 cm³ :
Prélèvement 5 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 4,9 cm³
soit en totalité 348 mg Cl (calc. 494)

La solution éthérée est extraite à HCl dilué. La solution aqueuse acide est évaporée : on obtient 1,6 g de chlorhydrate brut. Rdt = 42 %. Le dérivé benzoylé de l'amine (1,5 g) est cristallisé dans l'alcool. Il fond à 206°-208°,5 (0,6 g).

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 62,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,84 cm³ soit 4,11 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 83,54 et 83,63 % C 7,25 et 7,54 % H
Calculé pour $C_{24}H_{25}NO$ (M = 343) 4,08 % N 83,96 % C 7,28 % H

Hydrogénation catalytique du dérivé méthoxylé (oximino-1 méthoxy-2 di *p*-tolyl-1-2 propane).

Obtention du chlorhydrate de l'amino-1 méthoxy-2 di *p*-tolyl-1-2 propane.

Quantités engagées :

6,4 g de dérivé méthoxylé
Ni de 5 g d'alliage de Raney
75 cm³ de méthanol
Pression 56 kg Température 85°-93° Durée 3 h 40 mn

Après avoir filtré le catalyseur, on évapore le méthanol ; on reprend le résidu par de l'eau et de l'éther ; on acidifie par HCl jusqu'à pH 3-4.

La solution éthérée ne laisse aucun produit non salifié. La solution aqueuse évaporée dans un courant d'air, abandonne 6,6 g de chlorhydrate blanc fondant lentement de 210° à 239° en brunissant.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 90.6 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 7,3 cm³ soit 11,44 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 72,92 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,314 cm³ soit 4,44 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 29,21 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 5,69 cm³ soit 10,06 % OCH_3

Calculé pour $C_{18}H_{24}ClNO$ (M = 305,5) 11,62 % Cl 4,58 % N
10,15 % OCH_3

On cristallise le chlorhydrate dans un peu d'eau ; on obtient 1,9 g, F = 240°-242° déc. (Le produit brunit déjà vers 210°.)

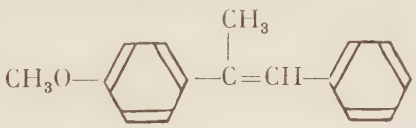
Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 77,35 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 6,25 cm³ soit 11,47 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 78,42 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,54 cm³ soit 4,53 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 23,49 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,58 cm³ soit 10,07 % OCH_3

α-MÉTHYL *p*-MÉTHOXYSTILBÈNE (PHÉNYL-1 *p*-ANISYL-2 PROPÈNE-1)



PRÉPARATION DU COMPOSÉ ÉTHYLÉNIQUE.

LÉVY, GALLAIS et ABRAGAM (71) préparent le carbinol correspondant par condensation de l'iodure de méthylmagnésium avec la *p*-anisylbenzylcétone ; le composé éthylénique est obtenu par déshydratation du carbinol par distillation à la pression atmosphérique. Nous avons opéré de la façon suivante :

Le carbinol est obtenu par action de 32 g de *p*-méthoxyacétophénone sur une solution de chlorure de benzylmagnésium préparée à partir de

6 g de Mg, 32 g de chlorure de benzyle dans 150 cm³ d'éther. Après hydrolyse, on obtient 42,5 g de carbinol solide, E_{17} = 205°. On le déshydrate à 160° par 25 g d'acide oxalique anhydre pendant 2 h. On obtient 30 g de composé éthylénique brut (Rdt = 53 %). On cristallise trois fois dans l'alcool et obtient 18 g de plaquettes nacrées, F = 103°-105° [litt. 103°-104° (71)].

Préparation du nitrosochlorure.

2,8 g de composé éthylénique sont dissous dans 2 cm³ de $CHCl_3$ et refroidis à — 60° ; on laisse distiller 0,82 g de NOCl. Une coloration brune apparaît puis vers — 50° un précipité se forme ; on laisse la température remonter vers — 25° ; on a alors un précipité blanc dans un liquide vert ; on ajoute un peu de ligroïne froide et l'on filtre : 1 g de nitrosochlorure rosé, F = 98°-101°,5 déc. ; dans le filtrat, un précipité s'est formé à nouveau, on le filtre : 1 g, F = 100°,5-102° déc. Rdt = 55 %. Le nitrosochlorure s'altère rapidement.

Analyse :

Dosage du chlore :

1. par dissolution dans le méthanol chaud (dosage de HCl) :
Subst. 50,9 mg NaOH (0,1 N) 1,64 cm³ soit 11,43 % Cl

2. par action de la pipéridine :
Subst. 59,8 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 5,05 cm³ soit 11,99 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 78 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,49 cm³ soit 4,47 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 27,7 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,14 cm³ soit 11,45 % OCH_3

Calculé pour $C_{16}H_{16}ClNO_2$ (M = 289,5)
12,26 % Cl 4,83 % N 10,70 % OCH_3

L'action du méthanol et du méthoxyde de sodium n'a conduit qu'à des produits huileux.

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Obtention du dérivé benzoylé de l'amino-1 phényl-1 *p*-anisyl-2 propane.

Quantités engagées :

10 g de nitrosochlorure un peu altéré
Ni de 10 g d'alliage de Raney
0,7 g de MgO
80 cm³ de méthanol

Pression 60 kg Température 75° Durée 3 h

Après filtration du catalyseur, on évapore le méthanol. On reprend le résidu par de l'eau et de l'éther ; on ajoute un peu d'acide chlorhydri-

que ; la solution aqueuse acide est extraite deux fois au benzène pour éliminer la partie non salifiée ; les extraits benzéniques sont réunis à la solution éthérée et évaporés ; il reste 4,5 g de substance non salifiée, colorée en brun.

La solution aqueuse, évaporée dans un courant d'air, abandonne 5 g de chlorhydrate jaune ocre.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 72,26 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 11,1 cm³ soit 21,81 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 101,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,024 cm³ soit 4,17 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 33,98 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,81 cm³ soit 5,79 % OCH_3

Calculé pour $C_{16}H_{20}ClNO$ (M = 277,5) 12,79 % Cl 5,04 % N
11,17 % OCH_3

Le chlorhydrate n'est pas pur, il renferme du chlorure de magnésium. On le cristallise dans l'eau : il ne reprécipite que 400 mg de chlorhydrate fondant de 242° à 247° déc.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 52,45 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 4,55 cm³ soit 12,32 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 70,44 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,56 cm³ soit 5,09 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 21,8 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,71 cm³ soit 11,17 % OCH_3
Subst. 17,74 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,92 cm³ soit 11,42 % OCH_3

Le filtrat de cristallisation du chlorhydrate est soumis à la benzoylation ; on obtient 2,2 g de dérivé brut. On cristallise dans l'alcool : une partie semble difficilement soluble, on la filtre. Le filtrat abandonne, par refroidissement, 600 mg de dérivé benzoylé fondant de 178° à 185°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 61,28 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,772 cm³ soit 4,05 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 24,24 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,39 cm³ soit 9,35 % OCH_3
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO_2$ (M = 345) 4,06 % N 8,98 % OCH_3

La partie non dissoute précédemment est reprise par un peu d'alcool chaud ; par refroidissement, on obtient 100 mg de dérivé benzoylé fondant à 218°-222°.

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Quantités engagées :

3,7 g de nitrosochlorure
1,5 g de $LiAlH_4$
100 cm³ de THF

Le nitrosochlorure est très peu soluble dans l'éther ; il l'est un peu plus dans le tétrahydrofurane. Une suspension de nitrosochlorure et de $LiAlH_4$ dans le THF est chauffée à 60°-70° pendant 11 h. On détruit l'excès de $LiAlH_4$ par l'eau, filtre $Al(OH)_3$, ajoute de l'éther et décante.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 250 cm³ :
Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 8,6 cm³
soit en totalité 305,3 mg Cl (calc. 453,6)

La solution organique est extraite par HCl dilué ; on obtient 1,15 g de produit non salifié partiellement solide et 2 g de chlorhydrate brut coloré en gris-vert. On prépare le dérivé benzoylé et l'on obtient 2,3 g de dérivé brut qu'on cristallise dans l'alcool : une partie semble difficilement soluble ; on la filtre : 500 mg, F = 219°-222° (ram. vers 205°). Il n'y a pas de dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé benzoylé (F = 218°-222°) obtenu dans l'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 65,93 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,90 cm³ soit 4,03 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 18,35 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,16 cm³ soit 8,90 % OCH_3
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO_2$ (M = 345) 4,06 % N 8,98 % OCH_3

Le filtrat abandonne des produits difficiles à purifier, un peu moins riches en azote.

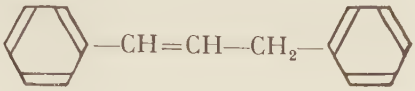
CHAPITRE TROISIÈME

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR QUELQUES DIARYL-1-3 ALCÈNES

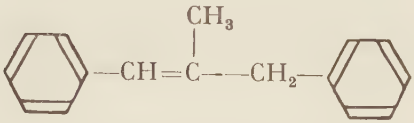
PARTIE THÉORIQUE

Nous groupons sous cette rubrique les hydrocarbures éthyléniques suivants :

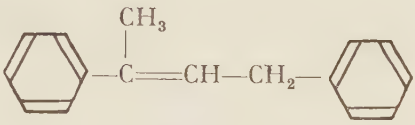
diphényl-1-3 propène



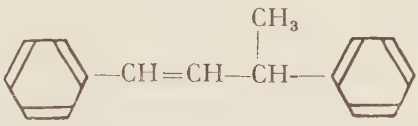
méthyl-2 diphényl-1-3 propène



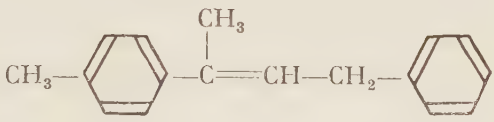
méthyl-1 diphényl-1-3 propène-1



méthyl-3 diphényl-1-3 propène-1



méthyl-1 *p*-tolyl-1 phényl-3 propène-1



La plupart des hydrocarbures de ce type ont été étudiés par Stoermer (72, 73).

Le dernier n'est pas décrit dans la littérature ; nous l'avons isolé par déshydratation du carbinol obtenu par réaction de Grignard entre le bromure de *p*-tolylmagnésium et la benzylacétone.

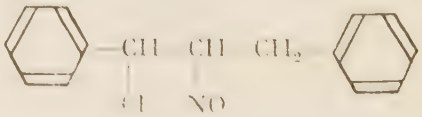
Parmi les nitrosochlorures de cette série, nous trouvons décrits brièvement ceux du diphényl-1-3 propène et du méthyl-2 diphényl-1-3 propène. En 1925, Stoermer et Thier (72) préparent le nitrosochlorure du diphényl-1-3 propène avec un rendement de 25 % par action du nitrite d'amyle et de l'acide chlorhydrique concentré sur l'hydrocarbure en solution acétique ; nous avons nettement amélioré le rendement par notre méthode puisque nous avons obtenu ce nitrosochlorure (74) avec

un rendement de 80 % ; en 1928, Stoermer et Kootz (73) préparent le nitrosochlorure du méthyl-2 diphényl-1-3 propène en utilisant cette fois le nitrite d'éthyle, mais les auteurs n'indiquent pas de rendement ; nous ne trouvons aucune indication sur la structure des produits préparés.

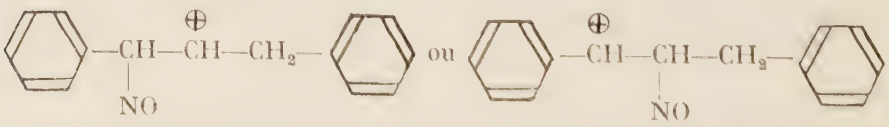
L'addition du chlorure de nitrosyle se fera selon la règle de Markovnikov, mais cette dernière ne s'applique pas pour le diphényl-1-3 propène et le méthyl-3 diphényl-1-3 propène-1 dont les deux atomes de carbone de la double liaison sont également hydrogénés.

Si l'on fait appel à la mésomérie, la conjugaison du noyau benzénique et de la double liaison peut nous permettre d'écrire les formules mésomères ci-après :

L'addition du chlorure de nitrosyle donnera donc le nitrosochlorure suivant



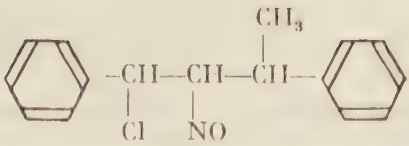
Si l'on voulait considérer à priori les carbocations intermédiaires possibles résultant de l'attaque par la particule électrophile NO , on les formulerait ainsi :



(I) (II)

Or, un carbocation est plus stable lorsque le carbone chargé positivement est adjacent à une double liaison. C'est le cas du carbocation (II) qui est en résonance avec le noyau benzénique ; il est donc le plus stable. Ici encore, nous voyons que le composé d'addition aura la formule indiquée plus haut.

Le même raisonnement peut être appliqué au méthyl-3 diphényl-1-3 propène-1 ; le chlorure de nitrosyle réagira sur cet hydrocarbure en donnant le nitrosochlorure :



Nous verrons que la réduction de ces nitrosochlorures confirmera ces structures.

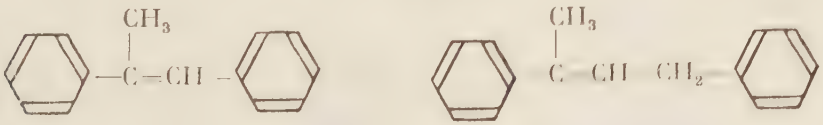
D'une manière générale, les nitrosochlorures de cette série se préparent aisément en solution chloroformique vers — 15°. Peu solubles dans le chloroforme, ils précipitent au sein d'un liquide vert, quelquefois jaune. Ne s'altérant pas rapidement dans les solvants chauds, ils peuvent être purifiés par cristallisation, le plus souvent dans le benzène.

Ces nitrosochlorures se présentent sous forme de cristaux brillants fondant avec décomposition et donnent la réaction de Liebermann, spécifique du groupement nitroso ; les rendements varient de 28 à 80 %.

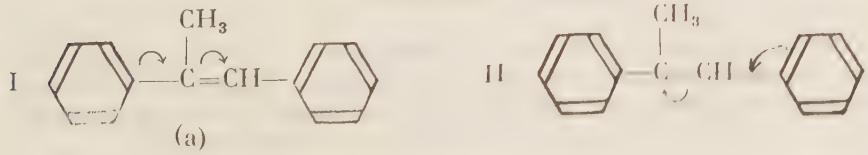
Propriétés des nitrosochlorures (74).

Il est intéressant de signaler que ces nitrosochlorures présentent une certaine stabilité et qu'il est possible de les conserver sans altération plusieurs jours, voire même plusieurs mois pour certains d'entre eux. Cette stabilité est d'autant plus grande que le produit est plus pur, notamment lorsqu'il a été cristallisé. C'est ainsi que nous avons retrouvé pratiquement inaltéré après plusieurs années le nitrosochlorure du diphényl-1-3 propène. Cette propriété est certainement due à la moins grande mobilité de l'atome de chlore. Alors que, comme nous l'avons déjà indiqué, le nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène (diphényl-1-2 propène-1) réagit très facilement avec les alcools par remplacement de l'atome de chlore par un groupement alcoxyle, les nitrosochlorures des diaryl-1-3 propène-1 ou butène-1 sont peu sensibles à ces réactifs puisqu'il est possible de les cristalliser dans l'alcool éthylique.

Nous pouvons essayer de donner une explication à ce manque de réactivité. Comparons l'α-méthylstilbène et le méthyl-1 diphényl-1-3 propène-1 :

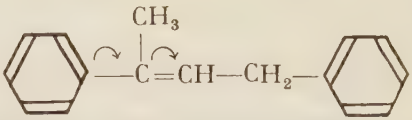


Pour l'α-méthylstilbène, il semble que l'on puisse concevoir un déplacement électronique par effet mésomère de deux façons différentes :



Ces deux effets sont opposés. D'autre part, le groupement méthyle repousse les électrons par effet inductif, donc finalement l'atome de carbone (a) est positif.

Pour le méthyl-1 diphényl-1-3 propène-1, nous pouvons représenter le déplacement électronique par effet mésomère de la façon suivante :

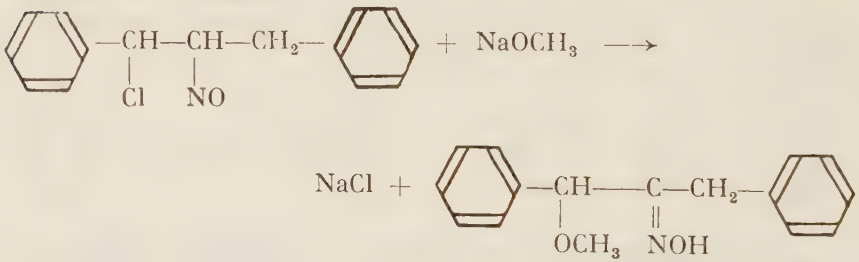


(b)

Il n'y a pas cette fois de conjugaison entre la double liaison et le second noyau benzénique, donc il n'y a qu'un seul effet mésomère. Ici aussi, le groupement méthyle repousse les électrons. D'autre part, il faut signaler que, dans certaines réactions, comme l'a montré M. Prévost (75), le groupement benzyle est accepteur d'électrons. L'atome de carbone (b) est donc positif, mais le déplacement électronique étant plus important, il porte une charge positive plus grande que l'atome de carbone (a) dans l'α-méthylstilbène. Dans la molécule de nitrosochlorure, l'atome de chlore est donc moins fortement attaché à $C_{(a)}$ qu'à $C_{(b)}$, donc son départ est facilité.

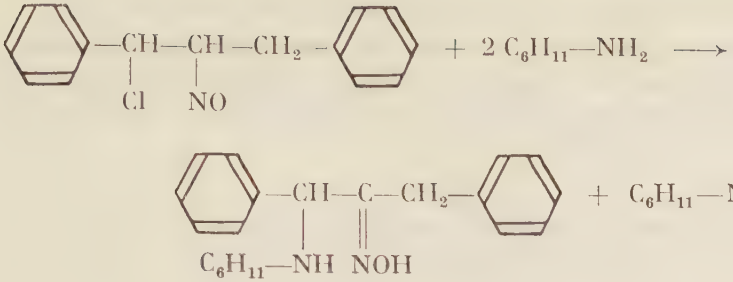
Action du méthoxyde de sodium.

L'atome de chlore ne peut être éliminé que par action d'une solution chaude de méthoxyde de sodium ; nous avons isolé avec assez de difficultés, dans le cas du nitrosochlorure du diphényl-1-3 propène, le dérivé méthoxylé correspondant par remplacement de l'atome de chlore par le groupement méthoxyle suivant l'équation :



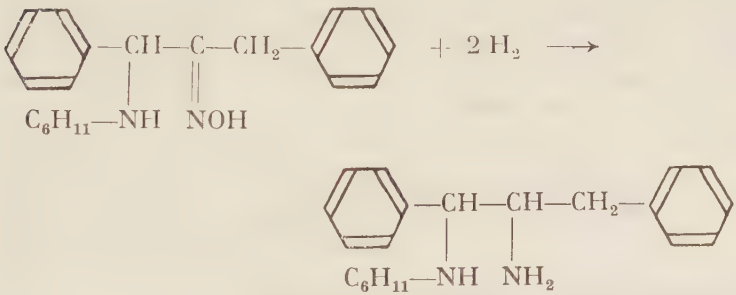
Action des amines primaires et secondaires.

L'élimination de l'atome de chlore n'est vraiment quantitative que par action d'amines primaires ou secondaires ; en prenant le nitrosochlorure du diphényl-1-3 propène et la pipéridine ou la cyclohexylamine comme exemple, nous avons le schéma réactionnel suivant :



Nous avons utilisé cette réaction comme base d'une méthode de dosage du chlore dans les nitrosochlorures. Cependant, nous n'avons isolé les nitrolamines que dans le cas du diphényl-1-3 propène, car il a été facile de les obtenir cristallisées. Nous avons notamment étudié l'action de la pipéridine, de la cyclohexylamine, de la monobutylamine, de la benzylamine, de l'isopropylamine et de l'aniline ; l'opération est effectuée en solution benzénique avec un excès de base ; la nitrolamine est extraite à l'acide acétique dilué ; la solution acétique est neutralisée par l'ammoniaque, ce qui provoque la précipitation de la nitrolamine ; dans le cas de l'aniline, la nitrolamine ne s'extrait pas à l'acide acétique. Ces produits, à notre connaissance, ne sont pas décrits dans la littérature.

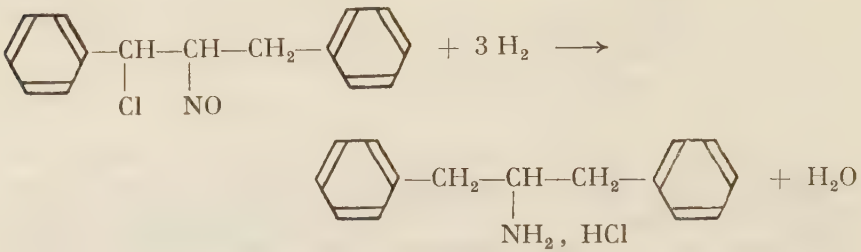
La facilité avec laquelle nous obtenons ces nitrolamines nous a donné l'idée de les hydrogéner par voie catalytique, comme nous avions précédemment hydrogéné les dérivés méthoxylés, obtenus à partir des composés éthyléniques du type de l'α-méthylstilbène. Alors que, dans ce dernier cas, on arrivait à des éthers d'α-amino-alcools, ici nous obtenons des α-diamines, conformément au schéma :



Nous avons hydrogéné la nitrolcyclohexylamine et la nitrolmonobutylamine ; l'opération se fait avec un très bon rendement et les diamines obtenues sont caractérisées par leur dérivé benzoylé ; dans le cas du butylamino-1 amino-2 diphényl-1-3 propane, c'est le dérivé dibenzoylé que nous avons isolé. Ces diamines, à notre connaissance, ne sont pas décrites dans la littérature.

Hydrogénation catalytique des nitrosochlorures.

Les nitrosochlorures ne réagissant pas avec les alcools, l'hydrogénation catalytique sous pression, en présence de nickel de Raney au sein du méthanol, a lieu, par exemple pour le nitrosochlorure du diphényl-1-3 propène, suivant le schéma :

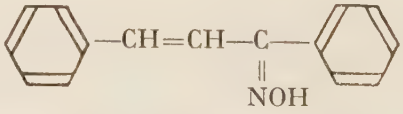


Cette réaction n'est pas quantitative ; il y a attaque du catalyseur par le chlorure d'hydrogène libéré et il apparaît des composés non salifiables. Il était particulièrement intéressant de procéder à l'hydrogénation du nitrosochlorure précédent afin de vérifier l'hypothèse émise au sujet de sa structure. Nous avons effectivement obtenu l'amino-2 diphényl-1-3 propane que nous avons caractérisé par son dérivé benzoylé dont le point de fusion concorde avec celui du dérivé préparé autrement (76, 77).

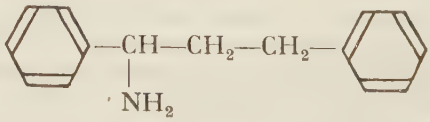
L'amine a déjà été préparée par Dey et Ramanathan (76) à partir de la dibenzylcétone par une méthode de Leuckart modifiée. Exner (78) la prépare par hydrogénation catalytique de la dibenzylcétoxime en présence de nickel de Raney dans l'alcool éthylique à 100° sous 115 atmosphères. Nous avons procédé à la réduction de la dibenzylcétoxime par l'aluminohydrure de lithium.

Le dérivé benzoylé caractérisant l'amine obtenue n'a pas donné de dépression du point de fusion en mélange avec celui obtenu par hydrogénation du nitrosochlorure.

A titre de comparaison, nous avons aussi procédé à l'hydrogénation catalytique de la chalcone oxime :

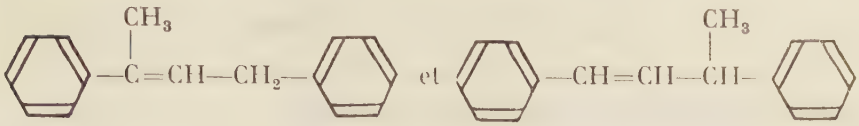


qui nous a fourni l'amino-1 diphényl-1-3 propane :

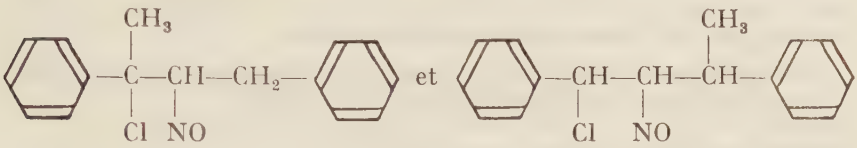


dont le dérivé benzoylé est bien différent.

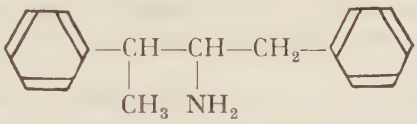
Si nous considérons maintenant les deux hydrocarbures suivants :



qui ne sont différents que par la position de la double liaison, nous voyons que nous pouvons attribuer aux nitrosochlorures formés, en tenant compte des considérations faites au début de ce chapitre, les formules respectives :



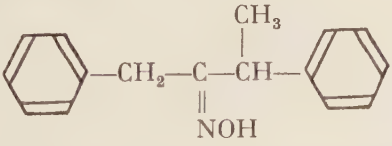
Les nitrosochlorures ne sont différents que par la position de l'atome de chlore ; nous avons effectivement constaté que l'hydrogénation catalytique fournit la même amine, l'amino-2 diphényl-1-3 butane



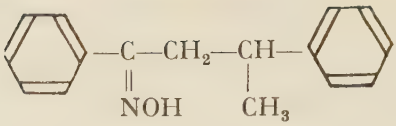
décrit dans la littérature (79).

En effet, Adkins et Whitman le préparent, d'une part par hydrogénation catalytique de la diphényl-1-3 butanone, en présence de NH_3 et de nickel de Raney dans le dioxane, d'autre part à partir du diphényl-2-4 imino-3 butyronitrile $C_6H_5—CH_2—C(=NH)—CH(CN)—C_6H_5$ dont l'hydrogénation catalytique fournit comme produit de coupure l'amino-2 diphényl-1-3 butane.

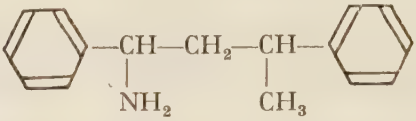
Nous avons d'ailleurs synthétisé cette amine en réduisant la diphényl-1-3 butanone oxime :



A titre de comparaison, nous avons également procédé à l'hydrogénation catalytique de la phényl-3 butyrophénone oxime



qui nous a donné l'amino-1 diphényl-1-3 butane



décrit aussi dans la littérature (80) et dont l'indice de réfraction est différent de celui de l'amino-2-diphényl-1-3 butane.

Nous pouvons donc affirmer d'une façon certaine que les nitrosochlorures ont bien les formules indiquées plus haut.

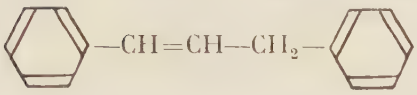
Réduction des nitrosochlorures par $LiAlH_4$.

Nous avons procédé à la réduction des nitrosochlorures par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther ou le tétrahydrofurane anhydres. Les opérations ont été effectuées dans l'éther lorsque la solubilité du nitrosochlorure dans ce solvant nous en a donné la possibilité ; dans le cas contraire, nous avons utilisé le tétrahydrofurane, en particulier pour le nitrosochlorure du diphényl-1-3 propène, pratiquement insoluble dans l'éther.

Nous obtenons par ce mode de réduction les mêmes amines que par hydrogénation catalytique. Elles sont caractérisées, soit par leur chlorhydrate lorsque celui-ci se laisse facilement cristalliser, soit par leur dérivé benzoylé. Les dérivés benzoylés étant des mélanges de diastéréoisomères, nous avons rencontré de grandes difficultés pour obtenir au moins l'un d'entre eux à l'état pur.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

DIPHÉNYL-1-3 PROPÈNE



Préparation de l'hydrocarbure éthylénique.

Nous avons employé la méthode de Stoermer et Thier (72).

50 g de phénylacétaldéhyde sont traités par 25 g de KOH en solution dans 175 cm³ d'alcool ; on chauffe pendant 4 h à reflux. La solution devient rouge foncé. Après refroidissement, on la verse dans de l'eau et on l'extrait à l'éther. Par distillation, on obtient 24 g de diphénylpropène, E_{17} = 175°-177°. Rdt = 60 %.

Dosage des doubles liaisons par la méthode de Mac Ihliney :

Subst. 0,1581 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 15,77 cm³
soit 0,94 double liaison

Préparation du nitrosochlorure.

On dissout 1,8 g d'hydrocarbure dans 2 cm³ de chloroforme ; on refroidit à — 15° et on laisse distiller 0,65 g de NOCl. Après 2 h de repos, un précipité blanc abondant se forme au sein d'un liquide vert ; on le filtre après avoir ajouté un peu d'éther. On obtient 2 g de cristaux fondant à 155°-157° déc. [litt. 166° (72)] ; Rdt = 80 %.

Analyse :

Cryoscopie :

Subst. 0,0958 g benzène 16,91 g Δt = 0°,07 soit M = 414

Dosage du chlore (par action de la pipéridine) :

Subst. 100 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 9,6 cm³ soit 13,64 % Cl

Dosage de l'azote :

Subst. 94,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,18 cm³ soit 4,73 % N

Calculé pour $C_{15}H_{14}ClNO$ (M = 259,5) 13,68 % Cl 5,39 % N

Action du méthoxyde de sodium.

Obtention de l'oximino-2 méthoxy-1 diphényl-1-3 propane.

On traite 1,5 g de nitrosochlorure par une solution de méthoxyde de sodium (0,5 g de Na dans 50 cm³ de CH_3OH). Après un chauffage

d'une heure au bain-marie, on verse la solution dans de l'eau ; il se forme un précipité collant qu'on extrait à l'éther.

Dosage des chlorures dans la couche aqueuse étendue à 200 cm³ :
Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 6,11 cm³
soit en totalité 177,86 mg Cl (calc. 205,2)

La solution éthérée, évaporée, laisse une huile qui cristallise lentement. Après une dizaine de jours, on cristallise le produit brut deux fois dans la ligroïne, F = 83°-84°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 80,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,1 cm³ soit 5,41 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 41,1 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 9,46 cm³ soit 11,89 % OCH_3
Calculé pour $C_{16}H_{17}NO_2$ (M = 255) 5,49 % N 12,15 % OCH_3

Action des amines primaires et secondaires.

I. *Action de la pipéridine :*

1 g de nitrosochlorure est traité par 0,75 g de pipéridine dans 30 cm³ de benzène. Le chlorhydrate de la base précipite ; après chauffage au bain-marie pendant 1 h, la solution est jaune ; on la verse dans de l'eau.

Dosage des chlorures dans la couche aqueuse étendue à 100 cm³ :
Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 9,6 cm³
soit en totalité 136,3 mg Cl (calc. 136,8)

La solution benzénique est lavée plusieurs fois à l'acide acétique dilué.

La solution acétique neutralisée par NH_3 laisse déposer un produit collant qu'on filtre. Séché au dessiccateur, le produit devient solide : 0.8 g fondant de 90° à 100°. Après cristallisation dans un mélange de ligroïne et d'alcool, la nitrolpipéridine fond à 112°-115°. C'est l'oximino-2 pipéridino-1 diphényl-1-3 propane.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 88 mg H_2SO_4 (0,1 N) 5,46 cm³ soit 8,88 % N
Calculé pour $C_{20}H_{24}N_2O$ (M = 308) 9,09 % N

II. *Action de la cyclohexylamine.*

3,9 g de nitrosochlorure sont traités par 3,4 g de cyclohexylamine en solution benzénique ; on ne remarque aucune coloration ; le chlorhydrate de la base ne précipite que par chauffage. On continue comme précédemment.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 200 cm³ :
Prélèvement 5 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 9,42 cm³
soit en totalité 535 mg Cl (calc. 533,5)

La solution benzénique est extraite à CH_3COOH dilué plusieurs fois et la solution acétique est ensuite neutralisée par NH_3 : la nitrolamine précipite ; on la filtre : 3,3 g, F = 126°-128°,5. Après cristallisation dans un mélange de ligroïne et de benzène, la nitrolamine fond à 129°-130°. C'est l'oximino-2 cyclohexylamino-1 diphényl-1-3 propane.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 84 mg H_2SO_4 (0,1 N) 5,21 cm³ soit 8,69 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 78,56 et 78,52 % C 8,19 et 8,20 % H
Calculé pour $C_{21}H_{26}N_2O$ (M = 322) 8,69 % N 78,26 % C 8,07 % H

III. *Action de la monobutylamine :*

3,3 g de nitrosochlorure en solution dans 50 cm³ de benzène sont traités par 2 g de monobutylamine. La nitrolamine est précipitée par neutralisation de la solution acétique. Après cristallisation dans un mélange de ligroïne et de benzène, on obtient 2 g de nitrolamine, F = 119°-121°. C'est l'oximino-2 butylamino-1 diphényl-1-3 propane.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 91,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 6,12 cm³ soit 9,32 % N
Calculé pour $C_{19}H_{24}N_2O$ (M = 296) 9,45 % N

IV. *Action de la benzylamine :*

3 g de nitrosochlorure sont traités par 2,7 g de benzylamine en solution benzénique. On chauffe 45 mn au bain-marie. La solution est lavée à l'eau.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 200 cm³ :
Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 14,03 cm³
soit en totalité 398,4 mg Cl (calc. 410,4)

La couche benzénique est extraite à CH_3COOH dilué ; la solution acétique neutralisée par NH_3 laisse déposer un produit gommeux qu'on filtre et fait sécher. Après cristallisation dans la ligroïne, on obtient des cristaux fusibles à 92°-95°. C'est l'oximino-2 benzylamino-1 diphényl-1-3 propane.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 80,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,7 cm³ soit 8,19 % N
Calculé pour $C_{22}H_{22}N_2O$ (M = 330) 8,48 % N

V. *Action de l'isopropylamine :*

L'opération a porté sur 2,8 g de nitrosochlorure et 1,4 g d'isopropylamine en solution dans 60 cm³ de benzène. On chauffe à reflux pendant

2 h. Après le traitement habituel, le produit est cristallisé deux fois dans un mélange de ligroïne et d'un peu de benzène et fond à 110°-114°. C'est l'oximino-2 isopropylamino-1 diphényl-1-3 propane.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 89,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 6,38 cm³ soit 9,95 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 76,66 et 76,81 % C 7,96 et 7,95 % H
Calculé pour $C_{18}H_{22}N_2O$ (M = 282) 9,92 % N 76,59 % C 7,80 % H

VI. *Action de l'aniline :*

2,35 g de nitrosochlorure sont traités par 2 g d'aniline dans le benzène ; par chauffage au bain-marie la solution se colore en rouge foncé.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 200 cm³ :
Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 8,32 cm³
soit en totalité 236,5 mg Cl (calc. 321,5)

L'extraction de la solution benzénique par CH_3COOH dilué ne donne pas de précipité après neutralisation par NH_3 ; la couche benzénique est évaporée ; il reste une croûte solide. Après deux cristallisations dans l'alcool, on obtient un produit incolore, F = 152°-153°. C'est l'oximino-2 anilino-1 diphényl-1-3 propane.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 82,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 5,26 cm³ soit 8,88 % N
Calculé pour $C_{21}H_{20}N_2O$ (M = 316) 8,86 % N

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Obtention du dérivé benzoylé de l'amino-2 diphényl-1-3 propane.

L'opération a porté sur :

3,95 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol

Pression 69 kg Température 108° Durée 4 h

Après filtration du catalyseur, la solution méthylique est neutre.

Dosage des chlorures dans la solution étendue à 100 cm³ :
Prélèvement 5 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 14,98 cm³
soit en totalité 425,4 mg Cl (calc. 540,5)

Après avoir acidifié par HCl, on évapore le méthanol puis on fait une extraction à l'éther de la partie non salifiée (1,2 g), fusible vers 136°, non identifiée.

Après évaporation de la solution aqueuse, il reste 2,3 g d'un résidu salin coloré en vert ; ce résidu est benzoylé : le dérivé précipite bien et

fond à 168°,5-170° après cristallisation dans l'alcool [litt. 166° (76) ; 165°-167° (77)].

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 114,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,43 cm³ soit 4,35 % N
Calculé pour $C_{22}H_{21}NO$ (M = 315) 4,44 % N

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Quantités engagées :
1,5 g de nitrosochlorure
0,7 g de $LiAlH_4$
60 cm³ de THF anhydre

On chauffe 4 h à 60°. On détruit l'excès de $LiAlH_4$ par addition d'eau et filtre le précipité de $Al(OH)_3$ qu'on lave à l'éther ; on décante les deux couches formées.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 250 cm³ :
Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 5,88 cm³
soit en totalité 208,8 mg Cl (calc. 205)

La solution organique est extraite à HCl dilué plusieurs fois ; on obtient 0,5 g de substance non salifiée et 1,05 g de chlorhydrate d'amine brut (Rdt = 73,4 %). On prépare un dérivé benzoylé avec le chlorhydrate : on obtient 1,15 g de dérivé brut. Après deux cristallisations dans l'alcool, on obtient 400 mg de dérivé benzoylé, F = 169°-170°, ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec celui obtenu dans l'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 84,95 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,58 cm³ soit 4,25 % N
Calculé pour $C_{22}H_{21}NO$ (M = 315) 4,44 % N

Identification du dérivé benzoylé précédent.

I. *Réduction de la dibenzylcétoxime par $LiAlH_4$:*

1. Préparation de l'oxime selon les indications de Neber et Uber (81).

10 g de dibenzylcétone sont mis dans 55 cm³ d'alcool ; on ajoute une solution de 3,3 g de chlorure d'hydroxylammonium et de 3,9 g d'acétate de sodium dans 9 cm³ d'eau. On abandonne le mélange pendant 12 h. L'oxime précipitée est filtrée : 9,9 g, F = 122°-123° ; cristallisée dans l'alcool, elle fond à la même température.

2. Réduction.

L'opération a porté sur :
0,8 g d'oxime dissoute dans l'éther anhydre
0,4 g de $LiAlH_4$

On chauffe au bain-marie pendant 1 h 30 mn,puis on ajoute de l'eau et filtre $Al(OH)_3$.

La solution éthérée est traitée par HCl dilué ; la solution aqueuse laisse, après évaporation, un solide blanc qu'on benzoyle. Le dérivé benzoylé obtenu, cristallisé dans l'alcool, fond à 166°-168° et ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec celui obtenu lors de l'hydrogénation du nitrosochlorure.

II. *Hydrogénation catalytique de l'oxime de la chalcone :*

1. Préparation de l'oxime selon le mode opératoire de Henrich (82).

10 g de chalcone sont traités par 6 g de chlorure d'hydroxylammonium et 10 g de potasse dans 60 cm³ d'alcool. On chauffe au bain-marie pendant 1 h ; on élimine l'alcool par distillation, verse le résidu dans de l'eau et l'extrait à l'éther. La solution éthérée est évaporée et le résidu est cristallisé dans l'alcool, F = 70°-73° [litt. 75° (82)].

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 125,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 5,64 cm³ soit 6,29 % N

Calculé pour $C_{15}H_{13}NO$ (M = 223) 6,28 % N

2. Réduction.

L'opération a porté sur :

6 g d'oxime
Ni de 5 g d'alliage de Raney
120 cm³ de méthanol

Pression 68 kg Température 55°-66° Durée 2 h 45 mn

Après filtration du nickel, la solution méthylique basique est acidifiée par HCl dilué ; on évapore le solvant et fait une extraction à l'éther (1 g de partie non salifiée).

La solution aqueuse évaporée laisse un résidu ayant l'aspect d'une résine. La benzoylation donne un résidu visqueux blanchâtre qu'on met sur une assiette poreuse ; on obtient un produit solide blanc, F = 109°-113°. Cristallisé dans l'alcool, le dérivé benzoylé fond à 124°-126° et donne une dépression du point de fusion en mélange avec celui obtenu lors de l'hydrogénation du nitrosochlorure.

Hydrogénation catalytique du dérivé méthoxylé (oximino-2 méthoxy-1 diphényl-1-3 propane).

Obtention du dérivé benzoylé de l'amino-2 méthoxy-1 diphényl-1-3 propane.

1. Préparation du dérivé méthoxylé :

5,5 g de nitrosochlorure sont traités par une solution de méthoxyde de sodium (2 g de Na dans 150 cm³ de méthanol). On chauffe à reflux pendant 2 h. Une partie du nitrosochlorure ne se dissout pas : par filtration, on récupère 2,2 g de nitrosochlorure inchangé. La solution

méthylique jaune est versée dans de l'eau et extraite au benzène. Après évaporation du solvant, il reste 3 g de produit huileux rouge.

Dosage de OCH_3 :

Subst. 42,2 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 9,18 cm³
soit 11,24 % OCH_3 (calc. 12,15)

2. Hydrogénation.

Quantités engagées :

2,9 g de produit brut
Ni de 5 g d'alliage de Raney
80 cm³ de méthanol

Pression 52 kg Température 65° Durée 2 h 45 mn

La solution méthylique est neutralisée par 10,3 cm³ d'acide chlorhydrique N (calc. 11,4). On évapore le méthanol et soumet le résidu à la benzoylation.

Après trois cristallisations dans l'alcool, le dérivé benzoylé fond à 155°-157°.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 87,5 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,49 cm³ soit 3,98 % N
Subst. 88,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,61 cm³ soit 4,12 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 35,2 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,06 cm³ soit 8,89 % OCH_3

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé 80,23 et 80,08 % C 6,89 et 6,81 % H
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO_2$ (M = 345) 4,06 % N 8,98 % OCH_3
80 % C 6,67 % H

Hydrogénation catalytique de la nitrolcyclohexylamine.

Formation de l'amino-2 cyclohexylamino-1 diphényl-1-3 propane.

L'opération a porté sur :

6,2 g de nitrolamine, F = 120°-124°
Ni de 5 g d'alliage de Raney
120 cm³ de méthanol

Pression 23,5 kg Température 83° Durée 2 h 30 mn

Le catalyseur est filtré ; la solution méthylique est basique ; on l'acidifie par HCl dilué, évapore le méthanol et extrait à l'éther.

La solution éthérée laisse 0,5 g de produit après évaporation.

La solution aqueuse est benzoylée ; on obtient 8,2 g de dérivé benzoylé brut ; par dissolution incomplète dans l'alcool, on obtient un précipité insoluble, F = 170°-174° (2,4 g). Ce produit est cristallisé dans l'alcool et fond finalement à 172°,5-175°.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 73,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,55 cm³ soit 6,80 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé 81,20 et 81,27 % C 7,76 et 7,90 % H

Calculé pour $C_{28}H_{32}N_2O$ (M = 412) 6,79 % N 81,55 % C 7,77 % H

Hydrogénation catalytique de la nitrolmonobutylamine.

Formation de l'amino-2 butylamino-1 diphényl-1-3 propane.

L'opération a porté sur :

3,8 g de nitrolamine
Ni de 5 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol

Pression 21 kg Température 75° Durée 1 h 45 mn

Après filtration du catalyseur, la solution méthylique basique est neutralisée par HCl dilué : on évapore le méthanol et extrait le résidu à l'éther. La solution aqueuse est benzoylée et donne ainsi 4,8 g de dérivé benzoylé. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient 1,2 g de produit, F = 200°-202° (ram. à 195°).

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 97,5 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,07 cm³ soit 5,84 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène

Trouvé 80,62 et 80,51 % C 7 et 6,89 % H

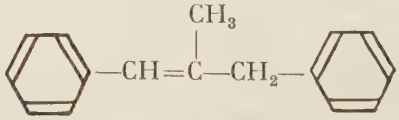
Calculé pour le dérivé benzoylé $C_{26}H_{30}N_2O$ (M = 386)

9,79 % N 80,83 % C 7,77 % H

Calculé pour le dérivé dibenzoylé $C_{33}H_{34}N_2O_2$ (M = 490)

5,71 % N 80,82 % C 6,94 % H

méthyl-2 diphényl-1-3 propène



Préparation de l'hydrocarbure.

Le carbinol correspondant a déjà été préparé par Tiffeneau (83) à partir du chlorure de benzylmagnésium et de l'acétate d'éthyle.

Nous l'avons préparé à partir de 6 g de Mg, 31 g de chlorure de benzyle dans 150 cm³ d'éther anhydre, puis addition de 25 g de méthylbenzylcétone. E_1 = 168°-170°.

Pour obtenir l'hydrocarbure, Tiffeneau déshydrate le carbinol par le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Nous l'avons déshydraté par l'acide oxalique pendant 2 h. Par distillation, on obtient 25 g d'hydrocarbure, E_{11} = 165°-168° ; d^{19} = 1,0023 ; n_D^{19} = 1,5889 ; R. M. = 69,22 (calc. 68,45) ; Rdt = 48 %.

Dosage des doubles liaisons :

1. selon la méthode de Mac Ihliney :

Subst. 0,2442 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 21,25 cm³
soit 0,90 double liaison

2. par semi-microhydrogénation :

Subst. 74,9 mg H_2 fixé 7,67 cm³ (calc. 8,07)
soit 0,95 double liaison

Préparation du nitrosochlorure.

3 g d'hydrocarbure sont dissous dans 3 cm³ de $CHCl_3$ et refroidis à — 15° ; on laisse distiller 1,15 g de NOCl ; après 1 h de repos, un précipité apparaît et la solution initialement rouge vire au vert. Au bout de 12 h, on filtre 3,2 g de cristaux vert pâle fondant à 129° déc. (ram. 125°). Rdt = 80 %. Cristallisé dans le benzène, le nitrosochlorure se présente sous forme de petites aiguilles incolores, fusibles à 135° déc.

Analyse :

Dosage du chlore (action de la pipéridine) :

Subst. 80 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 7,3 cm³ soit 12,83 % Cl

Dosage de l'azote :

Subst. 77,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,81 cm³ soit 5,07 % N

Calculé pour $C_{16}H_{16}ClNO$ (M = 273,5) 12,98 % Cl 5,11 % N

Action de la pipéridine.

5,9 g de nitrosochlorure sont dissous dans 60 cm³ de benzène ; on y ajoute 4,7 g de pipéridine et l'on chauffe 1 h au bain-marie. On élimine le chlorure de pipéridinium par addition d'eau, puis on extrait la nitrolpipéridine par lavage de la solution benzénique à l'acide acétique dilué. La solution acétique est neutralisée par NH_3 ; il se forme un produit collant qu'on extrait trois fois au benzène, puis une fois à l'éther. Après évaporation des solvants, il reste une croûte solide qu'on cristallise deux fois dans la ligroïne (E = 70°-80°). On obtient 1 g, F = 116°-118°. C'est l'oximino-1 pipéridino-2 méthyl-2 diphényl-1-3 propane.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 82,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 5,114 cm³ soit 8,69 % N

Calculé pour $C_{21}H_{26}N_2O$ (M = 322) 8,69 % N

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Formation de l'amino-1 méthyl-2 diphényl-1-3 propane.

L'opération a porté sur :

5,95 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
120 cm³ de méthanol

Pression 66 kg Température 70° Durée 5 h 30 mn

Après filtration du nickel la solution est neutre.

Dosage des chlorures dans la solution étendue à 150 cm³ :
Prélèvement 5 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 14,43 cm³
soit en totalité 614,7 mg Cl (calc. 772,3)

On acidifie par HCl, évapore le méthanol et extrait à l'éther. La solution aqueuse laisse après évaporation 3,3 g de matière gommeuse. Par benzoylation, on obtient 3,5 g de dérivé benzoylé qui fond de 135° à 174° après une cristallisation dans l'alcool.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 121,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,77 cm³ soit 4,33 % N

Recherche de OCH_3 :
Subst. 30,15 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 0,35 cm³ soit 0,6 % OCH_3
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO$ (M = 329) 4,26 % N

Ce dérivé benzoylé est cristallisé deux fois dans l'alcool et donne finalement un produit, F = 180°-182°. C'est l'un des diastéréoisomères.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 86,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,66 cm³ soit 4,32 % N

Le filtrat de la première cristallisation dans laquelle a été obtenu le produit fondant de 135° à 174° est évaporé ; après six cristallisations dans l'alcool, on obtient un dérivé benzoylé, F = 154°-155°,5. C'est l'autre diastéréoisomère.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 80 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,46 cm³ soit 4,30 % N

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

L'opération a porté sur :

3 g de nitrosochlorure
0,9 g de $LiAlH_4$
100 cm³ d'éther anhydre

La réaction est exothermique ; on chauffe au bain-marie pendant 2 h. On ajoute de l'eau, filtre $Al(OH)_3$ et décante la couche aqueuse.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 150 cm³ :
Prélèvement 5 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 8,8 cm³
soit en totalité 374,9 mg Cl (calc. 389)

La couche éthérée est extraite à HCl dilué et les deux solutions sont séparées.

La solution éthérée laisse 0,9 g de produit non salifié.

La solution aqueuse laisse après évaporation 1,6 g de chlorhydrate brut blanc. Rdt = 57 %.

Le chlorhydrate est cristallisé dans l'eau ; on obtient des aiguilles fusibles à 192°-195°.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 94 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 9,02 cm³ soit 13,36 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 73,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,81 cm³ soit 5,33 % N
Calculé pour $C_{16}H_{20}ClN$ (M = 261,5) 13,57 % Cl 5,35 % N

On prépare un dérivé benzoylé à partir du filtrat de cristallisation du chlorhydrate ; après cristallisation dans l'alcool, le produit fond à 179°-181°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 88,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,76 cm³ soit 4,34 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 84,01 et 83,96 % C 7 et 7,17 % H
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO$ (M = 329) 4,26 % N 83,89 % C 6,99 % H

On prépare également un dérivé benzoylé à partir du chlorhydrate cristallisé. Après une cristallisation dans l'alcool, le produit fond de 140° à 175°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 86,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,71 cm³ soit 4,35 % N

Après deux cristallisations de ce produit, on obtient un peu de produit, F = 180°-182°, ne donnant pas de dépression du point de fusion avec celui obtenu par hydrogénation catalytique du nitrosochlorure. Nous n'avons pas pu obtenir l'autre diastéréoisomère.

Préparation de l'amine par une autre voie.

1. *Préparation de la benzylacétophénone :*

Cette cétone a déjà été préparée par hydrogénation de la chalcone dans l'acétate d'éthyle, en présence de Ni de Raney (84). Nous avons effectué cette réduction dans le méthanol à pression et température

ordinaires. On arrête l'hydrogénation lorsqu'une mole d'hydrogène a été fixée. La benzylacétophénone se présente sous forme de paillettes transparentes, fusibles à 72°-73°.

2. *Préparation de l'α-benzylpropiophénone :*

En suivant le mode opératoire de Haller et Bauer (85), on met 2,2 g de $NaNH_2$ en suspension dans du benzène et l'on introduit goutte à goutte une solution de 12 g de benzylacétophénone dans le même solvant. Un dégagement d'ammoniac a lieu. On chauffe à reflux pendant 30 mn, puis on introduit 8,1 g de CH_3I ; on chauffe encore pendant 2 h, puis on verse le mélange sur de la glace. On distille la solution organique. La cétone passe à 182°-184° sous 11 mm [litt. 184°-186° sous 11 mm].

3. *Préparation de l'α-benzylpropiophénone oxime :*

On pulvérise dans un mortier 3 g d'acétate de sodium et 3 g de chlorure d'hydroxylammonium, puis on ajoute 60 cm³ de méthanol, chauffe à ébullition et filtre. A la solution limpide, on ajoute 2 g de cétone et chauffe au bain-marie en concentrant pendant 1 h 30 mn, puis on verse la solution dans de l'eau : il se forme une matière collante qu'on cristallise dans l'alcool ; on obtient des aiguilles fondant de 130° à 160°.

4. *Hydrogénation de l'oxime :*

L'opération a porté sur :

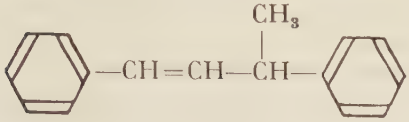
4,5 g d'oxime brute
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm³ de méthanol

Pression 45 kg Température 75°-79° Durée 5 h 15 mn

La solution est basique ; on la neutralise par HCl dilué, évapore le méthanol, puis on agite la solution aqueuse avec de l'éther.

La solution aqueuse est benzoylée : on obtient un résidu visqueux qui donne après une cristallisation dans l'alcool 0,9 g de solide fondant de 110° à 160°. On cristallise encore deux fois et l'on obtient un dérivé benzoylé, F = 178°-181°, ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé benzoylé obtenu par réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

MÉTHYL-3 DIPHÉNYL-1-3 PROPÈNE-1



PRÉPARATION DE L'HYDROCARBURE.

a) A partir de l'acide cinnamique selon les indications de FITTIG et ERDMANN (86).

Nous avons procédé de la façon suivante :

100 g d'acide cinnamique,
400 g d'acide sulfurique concentré,
400 g d'eau

sont chauffés à reflux pendant 8 h. On extrait l'huile formée à l'éther. La solution éthérée est lavée au carbonate de sodium, puis à l'eau et est distillée.

On obtient, à partir de trois opérations identiques, 40 g d'hydrocarbure, E_5 = 155° [litt. E_5 = 152°-158° (87)] ; d^{19} = 1,0049 ; n_D^{19} = 1,589 [litt. n_D^{25} = 1,564 (87)] ; R. M. = 69,7 (calc. 68,45) ; Rdt = 16 %.

Dosage des doubles liaisons par semi-microhydrogénation :
Subst. 67,9 mg H_2 fixé 7,12 cm³ (calc. 7,31)
soit 0,97 double liaison

b) Par voie magnésienne selon les indications de PEREZ OSSORIO et ANGOSO (88) : réaction entre le bromure d'α-méthylphénéthylmagnésium et le benzaldéhyde. Le carbinol ainsi obtenu est déshydraté par l'hydrogénosulfate de potassium. Le bromure d'α-méthylphénéthyle est obtenu par action de PBr_3 sur l'alcool hydratropique ; ce dernier est préparé par hydrogénation catalytique de l'aldéhyde hydratropique.

1. *Préparation de l'alcool hydratropique :*

L'hydrogénation a été effectuée à partir de :

30 g d'aldéhyde hydratropique
Ni de 10 g d'alliage de Raney
50 cm³ de méthanol

Pression 60 kg Température 80° Durée 3 h 30 mn

Après filtration du catalyseur, on évapore le méthanol, puis on distille le résidu ; on obtient 27,4 g d'alcool hydratropique, E_{10} = 105° [litt. E_{16} = 112°-113° (88)] ; $n_D^{20,5}$ = 1,5262 ; $d^{20,5}$ = 0,9976 ; R. M. = 41,86 (calc. 41,69).

2. *Préparation du bromure d'α-méthylphénéthyle :*

Dans un tcherniak muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on met 27,4 g d'alcool hydratropique ; on

refroidit extérieurement par un mélange de glace et de sel. On additionne goutte à goutte 20 g de tribromure de phosphore en l'espace de 30 mn. On chauffe ensuite au bain-marie à 50° pendant 2 h, puis on abandonne une journée. On verse la solution dans de l'eau glacée, décante et extrait la solution aqueuse à l'éther. Les extraits éthérés joints à l'huile sont lavés avec de la soude à 5 %, puis avec de l'eau. On distille l'éther et traite le résidu par 2 cm³ d'acide sulfurique concentré ; on ajoute de l'eau et extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée jusqu'à la neutralité. On distille l'éther et obtient 20,6 g de bromure, E_{30} = 120° [litt. E_{16} = 105°-106° (88)] ; d^{23} = 1,2992 ; n_D^{23} = 1,5449 ; R. M. = 48,42 (calc. 47,93) ; Rdt = 51 %.

Analyse :

Dosage du brome (par action du méthoxyde de sodium) :
Subst. 92,56 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 11,264 cm³ soit 38,94 % Br
Calculé pour $C_9H_{11}Br$ (M = 199) 40,20 % Br

3. *Préparation du méthyl-3 diphényl-1-3 propène-1 :*

La réaction de Grignard a été effectuée à partir de :
6,1 g de Mg
51 g de bromure d'α-méthylphénéthyle
150 cm³ d'éther anhydre

Après chauffage au bain-marie pendant 1 h, on additionne 25 g de benzaldéhyde ; on chauffe encore 1 h au bain-marie, puis on verse le mélange sur de la glace additionnée d'acide chlorhydrique. La solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium et distillée. On recueille 32 g de diphényl-1-3 butanol-1, E_6 = 165°-174°. Le carbinol est ensuite déshydraté par chauffage à 160° pendant 4 h, en présence de 2,5 g de sulfate acide de potassium. Par extraction à l'éther et distillation, on obtient 17,4 g de méthyl-3 diphényl-1-3 propène-1, E_2 = 142°-144° [litt. $E_{1,9}$ = 137°-140°] ; d^{23} = 0,9923 ; $n_D^{23,5}$ = 1,5789 ; R. M. = 69,65 (calc. 68,45) ; Rdt = 33 %.

Préparation du nitrosochlorure.

3 g d'hydrocarbure dissous dans 2 cm³ de $CHCl_3$ sont refroidis à — 15° ; on laisse distiller 1,1 g de NOCl. On abandonne le mélange pendant 24 h. Il s'est formé une pâte qu'on dilue par addition de ligroïne ; on obtient 1,1 g de nitrosochlorure brut. Rdt = 28 %. Cristallisé dans un mélange d'alcool et de chloroforme, le nitrosochlorure se présente sous forme d'aiguilles, F = 145° déc. Il donne la réaction de Liebermann.

D'autres essais, faits sur des quantités plus grandes de matière, ont donné des rendements de 40 à 45 % en nitrosochlorure brut, quelle que soit l'origine de l'hydrocarbure.

Analyse :

Dosage du chlore (action de la pipéridine) :
Subst. 81,3 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 7,51 cm³ soit 13,12 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 69,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,46 cm³ soit 4,94 % N
Calculé pour $C_{16}H_{16}ClNO$ (M = 273,5) 12,98 % Cl 5,11 % N

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Obtention de l'amino-2 diphényl-1-3 butane.

1. L'opération a été effectuée à partir de :

2,1 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm³ de méthanol
Pression 55 kg Température 65° Durée 5 h

Après filtration du nickel, la solution méthylique est neutre.

Dosage des chlorures dans la solution étendue à 125 cm³ :
Prélèvement 5 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 6,71 cm³
soit en totalité 238,25 mg Cl (calc. 272,6)

Après avoir acidifié par HCl et évaporé le méthanol, on extrait à l'éther.

La solution aqueuse laisse, après évaporation, 1,1 g de chlorhydrate brut, coloré en vert. On traite par de la soude et extrait l'amine à l'éther pour la séparer de la solution aqueuse renfermant l'hydroxyde de nickel. Par benzoylation, on obtient 1,7 g de dérivé brut fondant de 130° à 170°. Rdt = 68 %.

Après deux cristallisations dans l'alcool, le produit fond à 187°-189°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 121,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,82 cm³ soit 4,38 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 83,61 et 83,34 % C 7,13 et 6,87 % H
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO$ (M = 329) 4,26 % N 83,89 % C 6,99 % H

2. L'opération a été effectuée à partir de :

20 g de nitrosochlorure
Ni de 10 g d'alliage de Raney
240 cm³ de méthanol
Pression 55 kg Température 78° Durée 4 h

Après filtration du catalyseur, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique pour obtenir un pH de 3-4. On évapore le méthanol. Le résidu est repris par de l'éther et de l'eau. La solution éthérée laisse, après évaporation, 7,8 g de produit non salifié.

La solution aqueuse est traitée par de la soude ; on ajoute de l'éther pour dissoudre l'amine libérée ; on filtre l'hydroxyde de nickel qu'on lave à fond avec de l'éther ; on décante les deux couches, extrait la solution alcaline à l'éther, sèche les extraits éthérés sur du sulfate de

sodium, évapore l'éther et distille. On obtient 5,4 g d'amine, E_2 = 154°-158°. On effectue une seconde distillation, $E_{0,5}$ = 143°-144° ; $d^{22,5}$ = 1,0246 ; n_D^{23} = 1,5669 [litt. d^{25} = 1,0193 ; n_D^{25} = 1,5660 (79)] ; R. M. = 71,73 (calc. 73,19). L'amine cristallise, F = 47°-50°. Adkins et Whitman (79) indiquent que l'amine qu'ils ont préparée cristallise partiellement et fond à 54° après cristallisation dans l'éther de pétrole (E = 60°-68°).

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 121,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 5,333 cm³ soit 6,12 % N
Calculé pour $C_{16}H_{19}N$ (M = 225) 6,22 % N

Remarque. — La détermination de la densité a été assez difficile, l'amine cristallisant presque immédiatement dans le picnomètre.

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Nous avons opéré à partir de :
9,8 g de nitrosochlorure
3,7 g de $LiAlH_4$
300 cm³ d'éther anhydre

On chauffe au bain-marie pendant 8 h, puis on traite de la manière habituelle.

Nous n'avons pas réussi à préparer le dérivé benzoylé. Par contre, la partie non salifiée nous a fourni une substance, F = 92°-94°, après cristallisation dans la ligroïne.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 88,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,53 cm³ soit 5,58 % N
(Valeurs trouvées par microanalyse 6,05 et 6,01 % N)

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 79,89 et 80,05 % C 7,09 et 7,06 % H
Calculé pour $C_6H_5—CH_2—C(NOH)—CH(CH_3)—C_6H_5$ (M = 239)
5,86 % N 80,33 % C 7,11 % H

J. Lévy et Jullien indiquent que cette oxime est fusible à 82°-83° (89).

Préparation de l'amine par une autre voie.

1. *Préparation de la diphényl-1-3 butanone.*

Opolski (90) l'obtient à partir de la dibenzylcétone par action de l'iodure de méthyle en présence d'éthoxyde de sodium.

Nous l'avons obtenue par méthylation de la dibenzylcétone au moyen de $NaNH_2$ et CH_3I.

21 g de dibenzylcétone sont additionnés à une suspension de 3,9 g de $NaNH_2$ dans le benzène ; puis on ajoute goutte à goutte 14,2 g de CH_3I et chauffe pendant 2 h. On verse la solution sur de la glace et distille la solution benzénique. On obtient 12 g de cétone, $E_{10,5} = 177°,5$.

2. *Préparation de l'oxime.*

Cette oxime est obtenue à partir de :

2 g de cétone dans 25 cm³ de pyridine,

1 g de chlorure d'hydroxylammonium et 1,5 g d'acétate de potassium dans quelques centimètres cubes d'eau.

On chauffe à reflux pendant 3 h, puis on verse la solution dans de l'eau, neutralise la pyridine par H_2SO_4 et extrait à l'éther.

La solution éthérée laisse, après évaporation, un produit pâteux ; après deux cristallisations dans l'alcool, l'oxime fond à 85°-87° [litt. 82°-83° (89)].

3. *Hydrogénation catalytique de l'oxime.*

a) Une première opération est effectuée à partir de :

4,1 g d'oxime
Ni de 5 g d'alliage de Raney
70 cm³ de méthanol
Pression 44 kg Température 80° Durée 5 h

La solution méthylique basique est neutralisée par HCl dilué ; on évapore le méthanol. Il reste 3,8 g de chlorhydrate brut (Rdt = 86 %). On prépare le dérivé benzoylé qui précipite bien : 4 g fondant de 135° à 165°. Après trois cristallisations dans l'alcool, le dérivé benzoylé se présente sous forme d'aiguilles fusibles à 185°-188°, ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec celui obtenu lors de l'hydrogénation du nitrosochlorure.

b) Une seconde opération pour isoler l'amine est effectuée à partir de :

8,3 g d'oxime
Ni de 7,5 g d'alliage de Raney
60 cm³ de méthanol
Pression 64 kg Température 70° Durée 4 h 30 mn

Après filtration du catalyseur, la solution méthylique est acidifiée par HCl dilué jusqu'à pH 4. Le méthanol est évaporé et le résidu est repris par de l'eau et de l'éther. La solution éthérée ne laisse pas de résidu. La solution aqueuse est traitée par de la soude et l'amine libérée est extraite à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium, puis distillée. On obtient 6,7 g d'amine, $E_3 = 160°$; $d^{24,5} = 1,009$; $n_D^{24} = 1,5661$; R. M. = 72,75 (calc. 73,19). Cette amine ne cristallise pas à la température ordinaire.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 92,47 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,094 cm³ soit 6,20 % N
Calculé pour $C_{16}H_{19}N$ (M = 225) 6,22 % N

L'amine obtenue est l'amino-2 diphényl-1-3 butane dont l'indice est le même que celui de l'amine préparée par hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DE LA PHÉNYL-3 BUTYROPHÉNONE OXIME.

1. *Préparation de la dypnone :*

Selon le mode opératoire décrit par DELACRE (91), on fait passer 48 g de chlorure d'hydrogène dans 345 g d'acétophénone. On laisse ensuite au repos pendant 36 h. On ajoute 40 cm³ d'acide acétique glacial et l'on distille sous pression réduite ; on obtient 108 g de dypnone, $E_{2,5}$ = 175°-180°. Une seconde distillation nous donne 87 g de dypnone E_2 = 175°,5-177°. Le résidu restant dans le ballon de la première distillation est du triphényl-1-3-5 benzène, F = 171°-172° [litt. 170°-171°].

2. *Préparation de la phényl-3 butyrophénone :*

Cette cétone est préparée par hydrogénation de la double liaison de la dypnone en opérant à pression et température ordinaires. On arrête l'opération lorsque le volume d'hydrogène nécessaire a été absorbé.

L'opération a été effectuée à partir de :

30 g de dypnone
Ni de 10 g d'alliage de Raney
80 cm³ de méthanol

Après filtration du catalyseur à chaud, la cétone cristallise de la solution méthylique. Nous avons obtenu 27 g de phényl-3 butyrophénone, F = 72° [litt. 72°-73° (80)].

3. *Préparation de la phényl-3 butyrophénone oxime :*

On chauffe à reflux pendant 5 h, 15 g de cétone et 5,25 g de chlorure d'hydroxylammonium dans 75 cm³ de pyridine. On verse la solution sur un mélange de glace et d'acide sulfurique. Par extraction à l'éther, on obtient 16 g d'oxime brute qu'on cristallise dans l'alcool dilué : F = 92°-94° [litt. 92°-93° (80)].

4. *Hydrogénation de la phényl-3 butyrophénone oxime :*

L'opération a été effectuée à partir de :

12,7 g d'oxime
Ni de 7,5 g d'alliage de Raney
60 cm³ de méthanol

Pression 62 kg Température 70° Durée 4 h

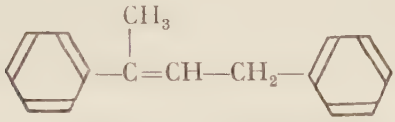
La solution méthylique basique est acidifiée jusqu'à pH 3. On évapore le méthanol et reprend le résidu par l'eau et l'éther. La solution éthérée laisse 0,5 g de produit non salifié. La solution aqueuse est traitée par de la soude et l'amine est extraite à l'éther. On sèche la solution éthérée sur du sulfate de sodium ; par distillation, on obtient 8,9 g d'amine, E_2 = 155°-157° ; $d^{24,5}$ = 1,0017 ; n_D^{24} = 1,5578 [litt. n_D^{25} = 1,5575-1,5565 (80)] ; R. M. = 72,41 (calc. 73,19).

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 96,55 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,218 cm³ soit 6,12 % N
Calculé pour $C_{16}H_{19}N$ (M = 225) 6,22 % N

L'amine obtenue est l'amino-1 diphényl-1-3 butane décrit dans la littérature par Coffman et Jenner (80). Elle est bien différente de celle obtenue par hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

méthyl-1 diphényl-1-3 propène-1



Préparation de l'hydrocarbure.

1. *Préparation de la benzylidèneacétone* (92) *:*

On condense, sous forte agitation, 105 g de benzaldéhyde et 159 g d'acétone dans 100 cm³ d'eau par addition de 25 cm³ de soude à 10 %, à une température variant entre 25° et 31°. On maintient l'agitation pendant 2 h 30 mn, puis acidifie avec HCl dilué. L'extrait benzénique, lavé à l'eau, séché et distillé, donne 111 g de cétone, E_{14} = 138°-142°. Rdt = 76 %.

2. *Préparation de la benzylacétone :*

On l'obtient par hydrogénation catalytique de la benzylidène-acétone. L'opération a lieu à la pression ordinaire. 30 g de cétone, en présence de Ni de 7,5 g d'alliage de Raney dans le méthanol, fournissent 24 g de benzylacétone, E_{13} = 112°-114°. Rdt = 79 %.

3. *Préparation de l'hydrocarbure d'après la méthode de* Stoermer *et* Kootz (73) :

A la solution éthérée de bromure de phénylmagnésium préparée à partir de 8,5 g de Mg, 55 g de bromobenzène dans 220 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 47 g de benzylacétone. On obtient 63 g de carbinol, E_{13} = 195°. On le déshydrate par 30 g d'acide oxalique et obtient 49 g d'hydrocarbure, E_5 = 155° [litt. E_{12} = 169°-170°] ; d^{19} = 1,0082 ; n_D^{19} = 1,5869 ; R. M. = 69,3 (calc. 68,45).

Préparation du nitrosochlorure.

4 g d'hydrocarbure sont dissous dans très peu de chloroforme et refroidis à — 15° ; on laisse distiller 1,5 g de NOCl ; la solution initiale-

ment brune, vire au gris vert et le nitrosochlorure précipite. On le filtre, le lave avec un peu d'alcool et de benzène : 2,1 g, F = 122° déc., Rdt = 40 %. Cristallisé dans le benzène, le nitrosochlorure fond à 129°-130° déc. [litt. 126° déc., non analysé (73)]. Il donne la réaction de Liebermann.

Analyse :

Dosage du chlore (action de la pipéridine) :
Subst. 98,6 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 9,1 cm³ soit 13,13 % Cl

Dosage de l'azote :
1. Subst. 90,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,76 cm³ soit 4,27 % N
2. Subst. 79,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,46 cm³ soit 4,35 % N

Calculé pour $C_{16}H_{16}ClNO$ (M = 273,5) 12,98 % Cl 5,11 % N

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Obtention de l'amino-2 diphényl-1-3 butane.

a) Une première opération est effectuée à partir de :

3,4 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol

Pression 50 kg Température 65°-71° Durée 3 h

Après filtration du nickel, on évapore le méthanol. On extrait le résidu à l'éther. Il reste 2,1 g de chlorhydrate brut coloré en vert. La benzoylation fournit 1,7 g de dérivé brut fondant de 130° à 143°. Après deux cristallisations dans l'alcool, le dérivé benzoylé fond à 148°-150° (300 mg).

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 77,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,44 cm³ soit 4,39 % N
Subst. 79,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,39 cm³ soit 4,21 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
Trouvé 83,47 et 83,69 % C 7,16 et 7,05 % H
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO$ (M = 329) 4,26 % N 83,89 % C 6,99 % H

Remarques. — Dans une autre opération, nous avons isolé le chlorhydrate de l'amine, F = 188°-191° [litt. 174°-175°,5 (79)].

La partie non salifiée distillée nous a fourni une huile, E_1 = 108°-114°, pauvre en azote.

b) Une seconde opération est effectuée à partir de :

10 g de nitrosochlorure
Ni de 10 g d'alliage de Raney
1,5 g de MgO
75 cm³ de méthanol

Pression 62 kg Température 74°,5 Durée 5 h 30 mn

On filtre le catalyseur, acidifie la solution méthylique, puis évapore le méthanol. Le résidu est repris par l'eau et l'éther. La solution éthérée laisse 4,4 g de substance non salifiée. La solution aqueuse est traitée par de la soude ; on filtre l'hydroxyde de magnésium qu'on lave avec de l'éther. L'amine est extraite à l'éther ; on sèche la solution éthérée sur du sulfate de sodium et on la distille. On obtient 2,55 g d'amine, E_2 = 155°-157° ; d^{21} = 1,017 ; n_D^{21} = 1,5676 ; R. M. = 72,37 (calc. 73,19).

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 89,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,89 cm³ soit 6,06 % N

Calculé pour $C_{16}H_{19}N$ (M = 225) 6,22 % N

L'amine obtenue au cours de cette hydrogénation est bien l'amino-2 diphényl-1-3 butane (79) que nous avons aussi obtenu précédemment par hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du méthyl-3 diphényl-1-3 propène-1.

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Quantités engagées :

3,4 g de nitrosochlorure
1,2 g de $LiAlH_4$
125 cm³ d'éther anhydre

Le nitrosochlorure partiellement soluble dans l'éther est introduit en suspension ; on chauffe au bain-marie pendant 4 h. On traite ensuite par l'eau et filtre $Al(OH)_3$.

Dans la plupart des cas, les dosages des chlorures donnent des valeurs trop faibles. Nous avons constaté que le précipité d'hydroxyde d'aluminium retient des chlorures par adsorption même après plusieurs lavages à l'eau. Si l'on a soin de dissoudre $Al(OH_3)$ soit dans l'acide nitrique dilué, soit dans une solution de potasse caustique, on retrouve les chlorures manquants. Ainsi, dans le cas présent, le précipité de $Al(OH)_3$ est dissous dans KOH à chaud. Cette solution alcaline est jointe à la solution aqueuse.

Dosage des chlorures dans la solution étendue à 500 cm³ :

Prélèvement 20 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 12,6 cm³
soit en totalité 447,25 mg Cl (calc. 441,3)

La solution éthérée est traitée par HCl dilué. La solution éthérée laisse 1,2 g de produit non salifié. La solution aqueuse acide abandonne 1,3 g de chlorhydrate brut. Rdt = 40 %.

Le chlorhydrate brut est benzoylé ; après trois cristallisations, on obtient de longues aiguilles fusibles à 178°-180°, donnant en mélange avec le dérivé benzoylé, F = 185°-188°, obtenu par hydrogénation de la diphényl-1-3 butanone oxime, une légère dépression de deux degrés du point de fusion.

Analyse :

Dosage de l'azote :

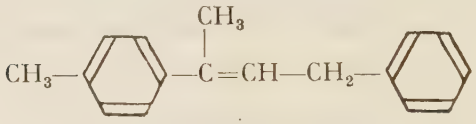
Subst. 72,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,27 cm³ soit 4,37 % N

Calculé pour $C_{23}H_{23}NO$ (M = 329) 4,26 % N

Remarque. — Notons que, par hydrogénation catalytique du nitrosochlorure, nous avons isolé l'autre diastéréoisomère, F = 148°-150°.

La partie non salifiée donne, par distillation, un liquide jaune pâle, passant de 94° à 125° sous 1 mm, pauvre en azote.

MÉTHYL-1 *p*-TOLYL-1 PHÉNYL-3 PROPÈNE-1



PRÉPARATION DE L'HYDROCARBURE.

Nous avons opéré à partir de :

8 g de Mg
57 g de *p*-bromotoluène
200 cm³ d'éther anhydre

puis addition de 37 g de benzylacétone.

Le carbinol brut est déshydraté par 26 g d'acide oxalique sec pendant 3 h. On obtient 38,8 g d'hydrocarbure, E_6 = 168° ; d^{19} = 1,0125 ; n_D^{19} = 1,567 ; R. M. = 71,6 (calc. 73,07). Rdt = 52,4 %.

Dosage des doubles liaisons :

a) par la méthode de MAC IHLINEY :

Subst. 166,9 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 14,04 cm³
soit 0,93 double liaison

b) par semi-microhydrogénation :

Subst. 93,7 mg H_2 fixé 8,7 cm³ (calc. 9,45)
soit 0,92 double liaison

PRÉPARATION DU NITROSOCHLORURE.

7 g d'hydrocarbure sont dissous dans le même volume de $CHCl_3$, refroidis à — 15° et additionnés de 2,2 g de NOCl ; la solution est rouge et un précipité se forme ; après un repos de 12 h à 0° et après addition d'un peu de benzène, on sépare 4,3 g de cristaux incolores, fondant à 128°,5-130° déc. Rdt = 48 %. Après cristallisation dans le benzène, le nitrosochlorure fond à 139°,5-140° déc. et donne la réaction de LIEBERMANN.

Analyse :

Dosage du chlore (action de la pipéridine) :
Subst. 55,9 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 5,11 cm³ soit 12,95 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 67,5 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,10 cm³ soit 4,39 % N
Calculé pour $C_{17}H_{18}ClNO$ (M = 287,5) 12,35 % Cl 4,86 % N

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Mise en évidence de l'amino-2 phényl-1 *p*-tolyl-3 butane.

L'opération a porté sur :
3,2 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm³ de méthanol
Pression 35 kg Température 75° Durée 5 h

On filtre le nickel, acidifie par HCl dilué, évapore le méthanol et extrait à l'éther.

La solution aqueuse est benzoylée. Après une cristallisation dans l'alcool, le dérivé benzoylé fond de 151° à 163°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 93,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,86 cm³ soit 4,31 % N
Calculé pour $C_{24}H_{25}NO$ (M = 343) 4,08 % N

On cristallise encore une fois dans l'alcool, F = 166°-167°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 76,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,27 cm³ soit 4,17 % N

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Le nitrosochlorure étant trop peu soluble dans l'éther, nous avons essayé de faire la réduction dans un mélange d'éther et de benzène ou dans le tétrahydrofurane.

Nous avons opéré ainsi :
4 g de nitrosochlorure
1,6 g de $LiAlH_4$
150 cm³ d'éther anhydre
150 cm³ de benzène anhydre

On chauffe vers 55°-60° pendant 16 h. On ajoute de l'eau et filtre $Al(OH)_3$.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 250 cm³ :
Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 7,60 cm³
soit en totalité 270 mg Cl

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium renferme des chlorures ; on le dissout à chaud dans HNO_3 dilué. On dose à nouveau les chlorures sur cette solution étendue à 250 cm³.

Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 5,83 cm³
soit en totalité 207 mg Cl

Nous retrouvons ainsi 477 mg Cl (calc. 494).

La solution organique est extraite plusieurs fois avec HCl dilué. On obtient 2 g de chlorhydrate brut se présentant sous forme d'une résine brune et 1,6 g de substance non salifiée, partiellement cristallisée.

On prépare le dérivé benzoylé à partir du chlorhydrate brut ; après deux cristallisations dans l'alcool, on obtient 750 mg de dérivé benzoylé, F = 171°,5-173°, paraissant identique au précédent.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 80,85 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,325 cm³ soit 4,03 % N
Calculé pour $C_{24}H_{25}NO$ (M = 343) 4,08 % N

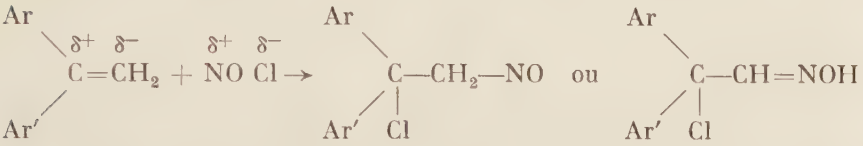
CHAPITRE QUATRIÈME

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR QUELQUES DIARYL-1-1 ÉTHYLÈNES

PARTIE THÉORIQUE

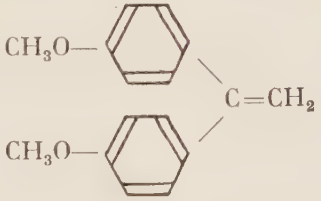
Etant donnée la formule générale lors de l'addi-

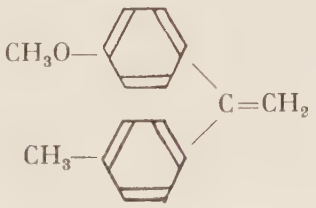
tion du chlorure de nitrosyle, l'attaque du groupement électrophile NO^+ a pour conséquence la formation du nitrosochlorure, selon le schéma :



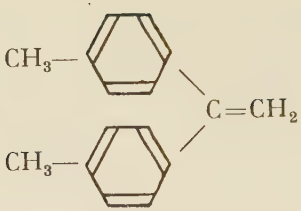
Quelques nitrosochlorures de ce type ont déjà été préparés, notamment celui du diphényl-1-1 éthylène, par M. Perrot (9), puis ceux du *p*-anisyl-1 phényl-1 éthylène et du *p*-tolyl-1 phényl-1 éthylène avec Wodey (11, 54). Les auteurs précédents avaient souligné, sur trois exemples seulement, la réactivité des nitrosochlorures des diaryl-1-1 éthylènes à l'égard des alcools.

Ce comportement étant analogue à celui du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène, il nous a semblé utile, à titre de comparaison, d'étudier plus en détail les nitrosochlorures des diaryl-1-1 éthylènes, en particulier leur hydrogénation (93). Nous avons synthétisé dans ce but les nitrosochlorures des composés éthyléniques suivants :

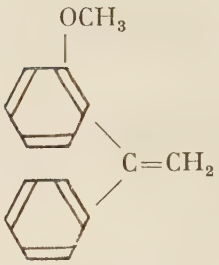
di *p*-anisyl-1-1 éthylène 

p-anisyl-1 *p*-tolyl-1 éthylène 

di *p*-tolyl-1-1 éthylène



o-anisyl-1 phényl-1 éthylène



Les nitrosochlorures sont préparés en laissant distiller du chlorure de nitrosyle dans une solution chloroformique du composé éthylénique, refroidie aux environs de — 50°. Cette basse température est nécessaire pour obtenir un bon rendement, de l'ordre de 70 %, en engageant 1,2 mole de chlorure de nitrosyle par mole de composé éthylénique. Des essais effectués à des températures plus élevées, notamment dans le cas du di *p*-anisyl-1-1 éthylène, ont montré que le nitrosochlorure, particulièrement fragile, s'altère rapidement au sein du chloroforme insuffisamment refroidi : la masse pâteuse brunit et il se dégage du chlorure d'hydrogène. Cette instabilité semble d'autant plus marquée que le composé éthylénique possède plus de groupements méthoxyle sur ses noyaux aromatiques. Nous voyons se développer dans le cas du di *p*-anisyl-1-1 éthylène une intense coloration violette due probablement à la présence des deux groupements auxochromes OCH_3. Signalons qu'une telle coloration avait été observée par Gattermann (94) et Wizinger (95) en faisant passer des vapeurs de brome sur ce composé éthylénique.

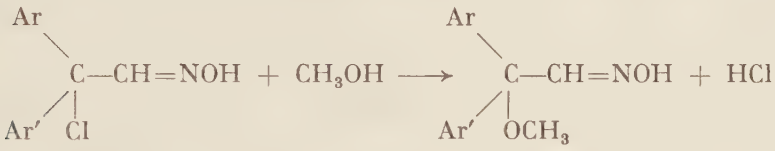
Les nitrosochlorures que nous avons préparés sont donc très instables ; même fraîchement préparés, ils dégagent du chlorure d'hydrogène ; il est impossible de les cristalliser, car ils s'altèrent rapidement dans les solvants chauds en donnant des solutions brunes acides. Ce sont des produits blancs, ne présentant pas de point de fusion net, car ils se décomposent avant de fondre.

Nous avons étudié aussi l'action du chlorure de nitrosyle sur les composés éthyléniques suivants :

di *o*-anisyl-1-1 éthylène
diméthoxy-2-5 phényl-1 phényl-1 éthylène
o-anisyl-1 *p*-anisyl-1 éthylène
o-anisyl-1 *p*-tolyl-1 éthylène
di phénéthyl-1-1 éthylène

En opérant à très basse température, aux environs de — 70°, nous n'avons jamais pu isoler les nitrosochlorures. L'addition du chlorure de nitrosyle provoque une intense coloration rouge foncé du milieu réactionnel pour les quatre premiers composés, violette pour le dernier, mais il se ne forme aucun précipité ; en ajoutant de la ligroïne, même préalablement refroidie, il apparaît le plus souvent une masse noire, visqueuse, non filtrable, en même temps qu'il se dégage du chlorure d'hydrogène. Nous avons fait de nombreux essais qui sont restés infructueux. Nous pensons que la position ortho d'un groupement OCH_3 confère à la molécule une réactivité certaine, mais aussi une plus grande instabilité au nitrosochlorure. Dans le cas de l'*o*-anisyl-1 *p*-tolyl-1 éthylène, nous pouvons affirmer que le nitrosochlorure se forme puisque nous avons pu isoler le dérivé méthoxylé correspondant en ajoutant de l'alcool méthylique au milieu réactionnel, maintenu vers — 50°.

Parmi les propriétés chimiques de ces nitrosochlorures, signalons tout d'abord la grande mobilité de l'atome de chlore qui semble, d'ailleurs, être responsable de leur instabilité. Par simple action des alcools et notamment du méthanol, on obtient l'élimination quantitative de l'atome de chlore sous forme de chlorure d'hydrogène et la formation, dans certains cas, d'un dérivé méthoxylé suivant le schéma :

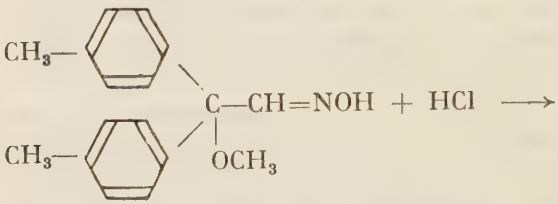


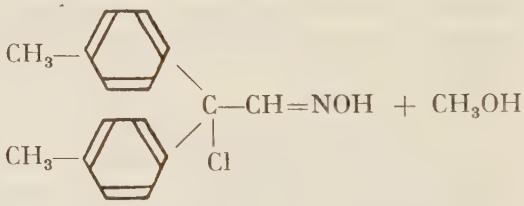
Les nitrosochlorures du di *p*-tolyl-1-1 éthylène et de l'*o*-anisyl-1 phényl-1 éthylène réagissent selon la réaction précédente en donnant le dérivé attendu ; il suffit, pour cela, de dissoudre le nitrosochlorure dans le méthanol à la température ordinaire, puis de verser la solution dans beaucoup d'eau : le produit précipite immédiatement. Il n'en est pas de même pour les nitrosochlorures du di *p*-anisyl-1-1 éthylène et du *p*-anisyl-1 *p*-tolyl-1 éthylène : ils réagissent bien avec le méthanol puisque nous retrouvons la totalité de l'élément chlore sous forme de chlorure d'hydrogène, mais nous n'avons obtenu que des poudres brunes, impurifiables, sans point de fusion net et dont l'analyse ne correspond pas à celle du dérivé méthoxylé.

Dans le cas du nitrosochlorure du di *p*-anisyl-1-1 éthylène, nous avons essayé de changer les conditions opératoires en faisant la dissolution du nitrosochlorure dans le méthanol à — 20° et en ne laissant pas la température remonter au-dessus de 0° ; nous avons obtenu, dans ces conditions, un produit dont l'analyse est voisine de celle du dérivé méthoxylé, mais il n'a pas été possible de le purifier. Signalons que de telles difficultés avaient été rencontrées par P. Wodey (11) au sujet de la synthèse du dérivé méthoxylé du nitrosochlorure du *p*-anisyl-1 phényl-1 éthylène.

De même, le méthoxyde de sodium réagit sur les nitrosochlorures avec élimination quantitative de l'atome de chlore sous forme de chlorure de sodium.

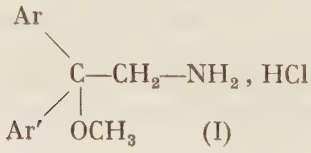
Le nitrosochlorure du di *p*-tolyl-1-1 éthylène semblant présenter des analogies avec le nitrosochlorure du diphényl-1-1 éthylène, nous avons essayé la réaction de désalcoxylation par le chlorure d'hydrogène effectuée déjà par nous-mêmes (41) sur les α-α-diphényl α-alcoxyacétaldoximes. Nous avons constaté que le passage de chlorure d'hydrogène à travers une solution éthérée d'α-α-di *p*-tolyl α-méthoxyacétaldoxime régénère presque quantitativement le nitrosochlorure selon le schéma :



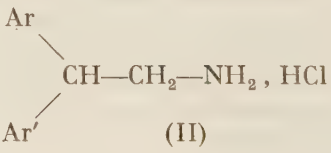


Nous avons étudié l'action d'amines telles que la pipéridine et la cyclohexylamine dans le but d'obtenir des nitrolamines ; les nitrosochlorures que nous avons préparés réagissent bien avec ces amines : il y a, en effet, élimination quantitative de l'atome de chlore sous forme de chlorhydrate de la base, mais nous n'avons pas obtenu les nitrolamines correspondantes. Les produits isolés sont bien souvent des matières gommeuses colorées, impurifiables sauf dans le cas du nitrosochlorure du di *p*-tolyl-1-1 éthylène, où nous avons obtenu des produits bien cristallisés, mais l'analyse ne correspond pas à celle des nitrolamines attendues.

Nous avons procédé à l'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures, en présence de nickel de Raney, sous pression, en milieu d'alcool méthylique. Wodey (11) signale avoir obtenu, en opérant dans ces conditions, pour les nitrosochlorures du diphényl-1-1 éthylène et du phényl-1 *p*-tolyl-1 éthylène, le chlorhydrate d'amine méthoxylée (I) et non le chlorhydrate (II)



(I)

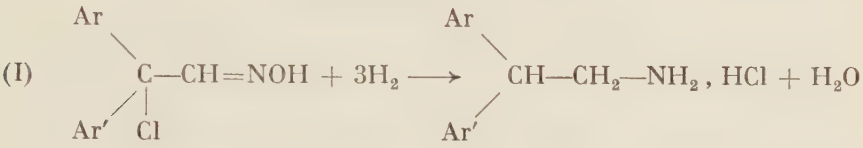


(II)

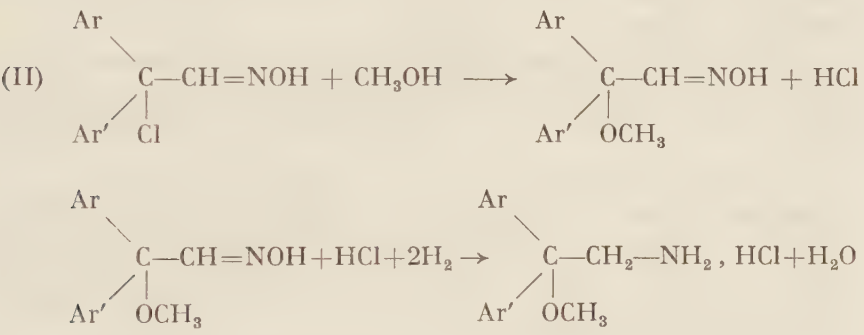
Ce résultat est dû à la facilité avec laquelle l'atome de chlore est remplacé par le groupement OCH_3, réaction qui a lieu dès que le nitrosochlorure est en contact avec l'alcool méthylique.

En ce qui nous concerne, les résultats obtenus ont été différents suivant les nitrosochlorures utilisés. Dans le cas où le nitrosochlorure conduit à un dérivé méthoxylé, nous avons obtenu un mélange d'amines, ce qui semblerait indiquer que plusieurs réactions ont lieu simultanément. Nous pouvons supposer qu'il se produit les réactions suivantes :

— Une partie du nitrosochlorure se trouve hydrogénée directement suivant le schéma :



— L'autre partie réagit d'abord avec le méthanol, puis l'α-α-diaryl α-méthoxyacétaldoxime formée est hydrogénée ; nous avons alors les deux réactions suivantes :



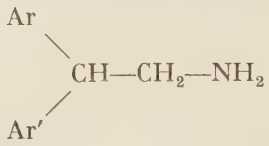
Le deuxième processus est prédominant, mais il est toujours accompagné du premier et il est souvent difficile d'extraire du mélange un produit pur : ce sera le cas pour les nitrosochlorures du di *p*-tolyl-1-1 éthylène et de l'*o*-anisyl-1 phényl-1 éthylène.

En ce qui concerne les nitrosochlorures dont la réaction avec le méthanol ne conduit pas au dérivé méthoxylé, il semble que l'hydrogénation se fasse suivant la réaction (I).

L'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures est loin de donner de bons rendements ; par suite de la formation de chlorure d'hydrogène, il y a attaque du catalyseur qui se désactive bien vite ; d'autre part, les nitrosochlorures, instables en présence de solvants, s'altèrent rapidement en donnant naissance à des produits non basiques.

L'emploi du méthanol comme solvant d'hydrogénation présentant un inconvénient certain, nous avons essayé d'utiliser le dioxane ; le nitrosochlorure se trouve altéré, il se forme une quantité importante de chlorure de nickel et des produits ne présentant pas le caractère d'amines.

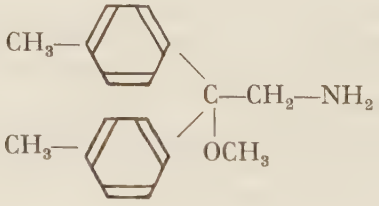
L'hydrogénation catalytique ne nous ayant pas donné entière satisfaction, nous avons procédé à la réduction des nitrosochlorures par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther anhydre ; il y a formation des amines



Les rendements obtenus varient considérablement d'un nitrosochlorure à l'autre, suivant leur solubilité dans l'éther. Il est nécessaire d'utiliser un grand excès de réducteur (excès de 100 %) et de maintenir le chauffage à reflux pendant plusieurs heures, car le milieu réactionnel est hétérogène par suite de la faible solubilité de l'aluminohydrure de lithium dans l'éther ; lorsque le nitrosochlorure est lui-même difficilement soluble, la réduction est encore plus lente et le chauffage doit être prolongé plus longtemps.

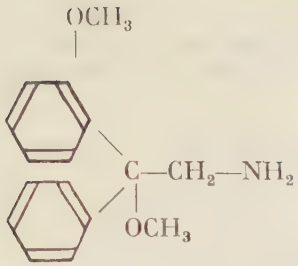
Le dosage des chlorures indique que l'atome de chlore est éliminé quantitativement. Les amines obtenues sont caractérisées par leur dérivé benzoylé, plus facile à obtenir et à purifier que leur chlorhydrate.

Les dérivés méthoxylés obtenus par action du méthanol sur les nitrosochlorures ont été soumis, soit à l'hydrogénation catalytique sous pression, en présence de nickel de Raney, soit à la réduction par l'aluminohydrure de lithium. Nous avons obtenu un bon résultat dans le cas de l'α-α-di *p*-tolyl α-méthoxyacétaldoxime qui nous a permis d'obtenir l'éther méthylique de l'amino-alcool

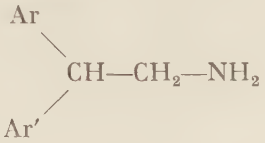


que nous avons isolé et que nous avons aussi caractérisé par son dérivé benzoylé.

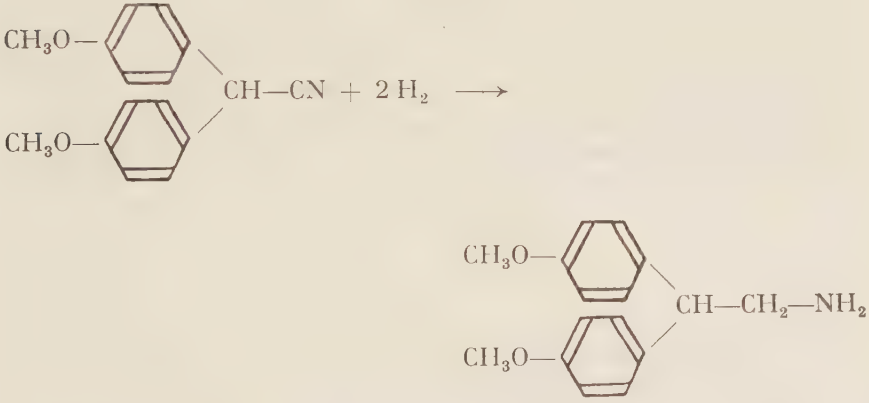
Dans le cas de l'α-*o*-anisyl α-phényl α-méthoxyacétaldoxime, nous avons isolé l'éther méthylique de l'amino-alcool



En ce qui concerne la structure des nitrosochlorures, nous avons indiqué que, d'une manière générale, l'atome de chlore se fixait sur le carbone le plus substitué ; des preuves ont déjà été apportées par les travaux de Wodey (11), qui a réalisé la synthèse des amines obtenues par une autre voie et prouvé d'une façon certaine que la réduction des nitrosochlorures donne naissance aux amines



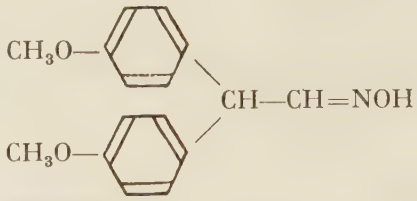
Nous avons procédé à une vérification dans le cas du nitrosochlorure du di *p*-anisyl-1-1 éthylène ; à cet effet, nous avons réalisé la synthèse du di *p*-anisylacétonitrile, dont l'hydrogénation catalytique nous a fourni l'amine suivant la réaction :



Le dérivé benzoylé de cette amine ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec celui de l'amine obtenue après réduction du nitrosochlorure.

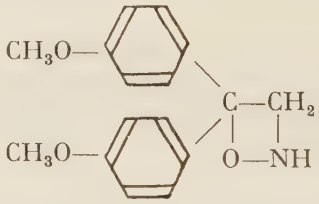
Signalons que l'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du di *p*-anisyl-1-1 éthylène nous a fourni dans les produits non salifiés

une substance solide que nous avons purifiée par cristallisations répétées. L'analyse élémentaire de cette substance semblerait indiquer que nous sommes en présence de l'oxime du di *p*-anisylacétaldéhyde



mais les essais d'hydrogénation ne nous ont pas donné l'amine correspondante ; la substance se retrouve inchangée après l'opération, ce qui semblerait indiquer que nous sommes en présence d'un produit saturé. La réaction de Bamberger est négative. D'autre part, l'analyse dans l'infrarouge n'a pas décelé le groupement OH des oximes. Nous avons d'ailleurs essayé de préparer l'oxime du di *p*-anisylacétaldéhyde, décrite liquide par Tiffeneau (96) ; tous les essais effectués ne nous ont effectivement donné aucun produit solide.

Nous pourrions alors attribuer à ce produit la structure cyclique suivante :

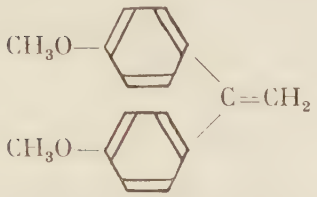


mais nous ne pouvons apporter aucune preuve expérimentale à l'appui de cette hypothèse.

Signalons enfin que cette substance a également été isolée des résidus de synthèse du nitrosochlorure.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

DI *p*-ANISYL-1-1 ÉTHYLÈNE



Préparation du composé éthylénique.

Le di *p*-anisyl-1-1 éthylène est préparé selon les indications de Al Attar (97) : 30,5 g de chloracétal et 43,2 g d'anisol sont condensés à une température inférieure à + 15° en présence d'un mélange de 80 g de H_2SO_4 concentré et 50 g d'acide acétique glacial ; après avoir versé la masse réactionnelle dans de l'eau, on sépare par décantation sous forme d'une huile blanche, le dianisylchloréthane. Ce dernier est dissous dans 100 cm³ d'alcool. Nous ajoutons une solution hydroalcoolique de potasse, préparée à partir de 17 g de KOH, 17 cm³ d'eau et 180 cm³ d'alcool ; le mélange est chauffé à reflux pendant 2 h. Après refroidissement, le dianisyléthylène est filtré, puis cristallisé dans un mélange de méthanol et de benzène : feuillets brillants, F = 142°-143°,5 [litt. 142°-143°] (25 g). Rdt = 52 %. Le dianisyléthylène donne, avec H_2SO_4 concentré, une coloration rouge orangé qui disparaît par addition d'eau.

Analyse :

Cryosocopie :
Subst. 0,152 g benzène 9,747 g Δt = 0°,36 soit M = 221

Dosage de OCH_3 :
Subst. 30,6 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 14,8 cm³ soit 24,99 % OCH_3
Calculé pour $C_{16}H_{16}O_2$ (M = 240) 25,83 % OCH_3

Préparation du nitrosochlorure.

Après avoir refroidi une solution de 2,1 g de dianisyléthylène dans 12 cm³ de chloroforme à — 50° au moyen d'un mélange d'acétone et de neige carbonique, on laisse distiller 0,5 g de NOCl. Une intense coloration violette se développe et le mélange se prend en une bouillie épaisse qu'on abandonne 2 h dans le mélange réfrigérant. On ajoute ensuite un peu de ligroïne et l'on filtre rapidement les cristaux mauve pâle (1,9 g ; Rdt = 74 %), F = 100° déc. Le nitrosochlorure donne, avec H_2SO_4 concentré, une coloration bleu foncé.

Analyse :

Dosage du chlore (dosage de HCl libéré par dissolution du nitrosochlorure dans le méthanol) :

Subst. 97,8 mg NaOH (0,1 N) 3,165 cm³ soit 11,49 % Cl

Dosage de l'azote :

Subst. 182,6 mg H_2SO_4 (0,1 N) 5,5 cm³ soit 4,21 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 21,4 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 8,7 cm³ soit 21 % OCH_3

Calculé pour $C_{16}H_{16}ClNO_3$ (M = 305,5)

11,62 % Cl 4,58 % N 20,29 % OCH_3

Action de l'alcool méthylique.

7 g de nitrosochlorure sont traités par 180 cm³ de méthanol refroidi à 0° et abandonnés 1 h à la glacière. On filtre la partie non dissoute et l'on verse la solution dans de l'eau glacée ; il se forme un lait et une matière gommeuse qu'on extrait à l'éther ; après évaporation du solvant et séchage du produit sur une assiette poreuse, on obtient 4 g de substance légèrement collante.

Analyse :

Cryoscopie :

Subst. 0,1438 g benzène 17,007 g $\Delta t = 0°,13$ soit M = 333

Dosage de l'azote :

Subst. 118,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,96 cm³ soit 4,69 % N

Dosage de OCH_3 :

1. Subst. 28,9 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 16,88 cm³ soit 30,17 % OCH_3
2. Subst. 53,1 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 29,64 cm³ soit 28,84 % OCH_3

Calculé pour $C_{17}H_{19}NO_4$ (M = 301) 4,65 % N 30,89 % OCH_3

Le produit brut est traité par un mélange de ligroïne et de méthanol ; une partie ne se dissout pas : c'est une poudre blanche, F = 115°-125°.

Dosage de OCH_3 :

Subst. 35,2 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 20,6 cm³ soit 30,23 % OCH_3

En conclusion, malgré des essais répétés, il ne nous a pas été possible d'isoler le dérivé méthoxylé bien que, comme nous l'avons vu précédemment, la totalité de l'élément chlore se retrouve sous forme d'acide chlorhydrique.

L'emploi du méthoxyde de sodium ne nous a pas donné de résultats satisfaisants.

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Obtention du dérivé benzoylé de la di *p*-anisyl-2-2 éthylamine.

Conditions opératoires :

3,7 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
70 cm³ de méthanol

Pression 50 kg Température 50°-60° Durée 4 h

Après filtration du catalyseur, la solution méthylique, neutre, est additionnée de quelques gouttes de HCl, puis le méthanol est évaporé ; on reprend par de l'eau et de l'éther.

La solution aqueuse est évaporée à sec : il reste un résidu brun en partie solide de chlorhydrate d'amine ; ce résidu est benzoylé et donne 900 mg de dérivé benzoylé brut, fondant à 155°-157° après cristallisation dans l'alcool. Deshpande et Nargund indiquent 151° (98).

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 78,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,31 cm³ soit 4,09 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 41 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 13,66 cm³ soit 17,21 % OCH_3
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO_3$ (M = 361) 3,87 % N 17,17 % OCH_3

La solution éthérée, renfermant les produits non salifiés, laisse, après évaporation, un résidu cristallisé en longues aiguilles fortement colorées en rouge. On cristallise le produit d'abord dans un mélange d'alcool et de ligroïne, puis deux fois dans l'alcool. On obtient finalement de longues aiguilles incolores, F = 144°-147°.

Analyse :

Dosage de OCH_3 :
Subst. 27,4 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 11,96 cm³ soit 22,55 % OCH_3.

Microdosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote :
71 % C 6 % H 5 % N

Les valeurs sembleraient correspondre à l'oxime du di *p*-anisyl-acétaldéhyde décrite liquide par Tiffeneau (96) [valeurs calculées : 70,8 % C ; 6,2 % H ; 5,2 % N ; 22,8 % OCH_3]. Mais, d'une part, la réaction de Bamberger caractérisant une oxime est négative et, d'autre part, il n'y a pas d'atome d'hydrogène actif décelable par la méthode de Zerevitinov (valeur trouvée : 0,055).

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Quantités engagées :
3 g de nitrosochlorure
1,5 g de $LiAlH_4$
80 cm³ d'éther anhydre

La réaction est exothermique. On chauffe au bain-marie pendant 2 h. On ajoute de l'eau, puis de la soude pour dissoudre $Al(OH)_3$ et l'on sépare les deux couches.

Dosage des chlorures dans la couche aqueuse étendue à 500 cm³ :
Prélèvement 50 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 24 cm³
soit en totalité 340,8 mg Cl (calc. 348)

La couche éthérée renfermant l'amine est traitée par HCl dilué.

La solution aqueuse mise à évaporer au bain-marie laisse un résidu salin fortement coloré en gris-noir. Ce résidu est soumis à la benzoylation. On isole 1,5 g de dérivé benzoylé brut (Rdt = 43 %), fondant à 154°-156°,5 après quatre cristallisations dans l'alcool, sans dépression du point de fusion en mélange avec celui obtenu par hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 46,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,31 cm³ soit 3,92 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 20,8 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 7,17 cm³ soit 17,81 % OCH_3

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
77,05 et 77,06 % C 6,97 et 6,75 % H

Calculé pour $C_{23}H_{23}NO_3$ (M = 361)
3,87 % N 17,17 % OCH_3 76,45 % C 6,37 % H

Préparation et hydrogénation du di *p*-anisylacétonitrile.

I. *Préparation du dianisylacétonitrile* selon la méthode de Bistrzycki (99).

a) Obtention de la cyanhydrine de l'anisaldéhyde :

On prépare le composé bisulfitique de l'anisaldéhyde à partir de 20 g d'anisaldéhyde et 55 cm³ de bisulfite de sodium du commerce. Après 1 h d'agitation, le composé bisulfitique précipité est filtré. On place ce dernier dans 20 à 30 cm³ d'eau et l'on refroidit par de l'eau glacée ; on ajoute alors une solution concentrée de 13,5 g de KCN ; on agite 2 h, puis on extrait à l'éther. Après évaporation du solvant, il reste un liquide sirupeux rouge : c'est la cyanhydrine brute.

b) Obtention du nitrile :

On condense 10 g de cyanhydrine brute avec 16,5 g d'anisol en présence de 36 cm³ de H_2SO_4 à 80 % ; on chauffe de 5 à 10 mn au bain-marie puis on verse la solution dans de l'eau : il se forme une masse en partie solide ; par addition d'un peu d'éther, cette masse se résoud en un précipité qu'on filtre. On le cristallise dans l'alcool et l'on obtient 9,4 g de dianisylacétonitrile, F = 157°,5-159°,5 [litt. 154°,5].

II. *Hydrogénation catalytique.*

Conditions opératoires :

4,4 g de nitrile
Ni de 5 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol
Pression 19 kg Température 75° Durée 5 h

On filtre le catalyseur. La solution méthylique basique est neutralisée par HCl dilué. On évapore le méthanol, reprend par de l'eau et de l'éther. La couche éthérée ne laisse, par évaporation, que 150 mg de produit non salifié. La solution aqueuse évaporée fournit 4 g de résidu salin qu'on benzoyle ; le dérivé benzoylé précipite bien. Après cristallisation dans l'alcool, le produit fond à 155°-157°,5 et ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé benzoylé obtenu par hydrogénation du nitrosochlorure.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 67,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,88 cm³ soit 3,91 % N (calc. 3,87)

Dosage de OCH_3 :

Subst. 25,4 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 8,4 cm³ soit 17,08 % OCH_3 (calc. 17,17)

Décomposition du nitrosochlorure.

I. *Par la chaleur :*

2 g de nitrosochlorure sont mis dans un tube scellé sous vide et chauffés au bain-marie bouillant ; le nitrosochlorure brunit et devient presque noir au moment de la fusion qui s'accompagne d'un dégagement gazeux.

Analyse des gaz :

Volume total 236,5 cm³ (360 mm, 20°) = 104,4 cm³ (760 mm, 0°)
Prélèvement 8,15 cm³ (730 mm, 20°)

Après absorption par KOH, il reste 1,7 cm³ (730 mm, 20°) de gaz résiduel.

KOH a absorbé 6,45 cm³ (730 mm, 20°) = 5,8 cm³ (760 mm, 0°), soit en totalité 83,1 cm³ de chlorure d'hydrogène.

57 % de l'élément chlore contenu dans le nitrosochlorure se retrouvent dans cet essai sous forme de chlorure d'hydrogène.

Le volume résiduel n'est pas absorbé par le sulfate ferreux, on peut supposer qu'il s'agit de N_2.

Composition des gaz : 79,5 % de chlorure d'hydrogène ; 20,5 % d'azote.

II. *En solution :*

94,6 mg de nitrosochlorure sont dissous dans du benzène ; on abandonne la solution pendant 2 jours. Ensuite, la solution benzénique, qui s'est colorée en brun-rouge, est lavée plusieurs fois à l'eau ; on sépare les deux couches et l'on dose les chlorures dans la couche aqueuse :

$AgNO_3$ (0,04 N) 3,9 cm³ Cl trouvé 5,5 mg (calc. 10,9)

50 % de nitrosochlorure ont été décomposés. Ceci explique pourquoi il ne nous a pas été possible d'effectuer la cryoscopie du nitrosochlorure.

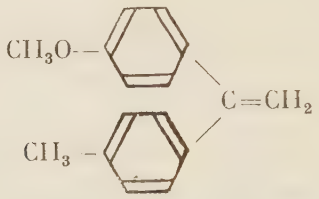
III. *Après un an de repos à la température ordinaire :*
Analyse du produit qui a bruni :

Dosage du chlore (par dissolution dans CH_3OH) :
Subst. 121,1 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 4,3 cm³ soit 5,04 % Cl

Le nitrosochlorure a perdu 57 % de son chlore (sous forme de HCl).

Dosage de l'azote :
Subst. 99,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,02 cm³ soit 4,26 % N

p-TOLYL-1 *p*-ANISYL-1 ÉTHYLÈNE



PRÉPARATION DU COMPOSÉ ÉTHYLÉNIQUE.

Ce composé est obtenu par simple distillation entre 154° et 161° sous 3 mm du carbinol résultant de la condensation de 35 g de *p*-méthoxy-acétophénone avec le bromure de *p*-tolylmagnésium (préparé à partir de 6 g de Mg et 42 g de *p*-bromotoluène). Par cristallisation de la masse solide obtenue dans le méthanol, on obtient 24 g de feuillets nacrés, F = 73°,5-74°,5. Rendement 42 % par rapport au bromotoluène. Le produit donne avec H_2SO_4 concentré une coloration rouge orangé.

Analyse :

Dosage de OCH_3 :
Subst. 24 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,3 cm³ soit 13,56 % OCH_3

Dosage des doubles liaisons par semi-microhydrogénation :
Subst. 103,82 mg H_2 fixé 10,48 cm³ (calc. 10,38)
soit 1,01 double liaison

Calculé pour $C_{16}H_{16}O$ (M = 224) 13,80 % OCH_3

PRÉPARATION DU NITROSOCHLORURE.

On refroidit à — 65° une solution de 1,9 g de composé éthylénique dans 10 cm³ de chloroforme ; on laisse distiller 0,62 g de NOCl (excès de 10 %) ; on observe la formation d'une bouillie jaune orangé, virant ensuite au beige. On maintient la température vers — 60° pendant 2 h. On insolubilise complètement le nitrosochlorure par addition de ligroïne ; par filtration et lavage avec un peu de ligroïne, on obtient 1,9 g de produit légèrement jaunâtre, se décomposant à partir de 80° et donnant avec H_2SO_4 concentré une coloration violette. Rdt = 76 %.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 110,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,9 cm³ soit 4,92 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 31,6 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,3 cm³ soit 10,30 % OCH_3

Dosage du chlore (dosage de HCl libéré par action du méthanol) :
Subst. 128,6 mg NaOH (0,1 N) 4,38 cm³ soit 12,09 % Cl

Calculé pour $C_{16}H_{16}ClNO_2$ (M = 289,5) 12,26 % Cl 4,83 % N
10,70 % OCH_3

En ce qui concerne l'action de l'alcool méthylique, du méthoxyde de sodium ainsi que de réactifs basiques tels que la pipéridine et la cyclohexylamine, nous avons constaté, comme dans le cas du dianisyléthylène, que l'atome de chlore est éliminé quantitativement, mais nous n'avons pas pu isoler les produits attendus.

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Obtention du dérivé benzoylé de la *p*-tolyl-2 *p*-anisyl-2 éthylamine

Conditions opératoires :

3,4 g de nitrosochlorure
Ni de 7 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol
Pression 60 kg Température 70°-75° Durée 4 h

On filtre le catalyseur ; la solution méthylique neutre est acidifiée par HCl dilué. On évapore le méthanol ; il reste une huile ; on reprend ce résidu par de l'eau et de l'éther.

La solution aqueuse laisse, après évaporation, un résidu fortement coloré en vert par le chlorure de nickel ; on reprend par de l'eau et de l'éther et l'on benzoyle ; on obtient 1,6 g de dérivé benzoylé brut fondant de 73° à 106°. Rdt = 40 %. Après deux cristallisations dans l'alcool, le produit pur fond à 116°-118°.

Dosage de l'azote :
Subst. 70 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,11 cm³ soit 4,22 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 19,8 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 3,54 cm³ soit 9,15 % OCH_3
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO_2$ (M = 345) 4,05 % N 8,98 % OCH_3

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

L'opération a été effectuée à partir de :

2,55 g de nitrosochlorure
1 g de $LiAlH_4$
70 cm³ d'éther anhydre

La suspension du nitrosochlorure dans l'éther est additionnée à l'aluminohydrure de lithium. On chauffe au bain-marie pendant 3 h. On ajoute de l'eau, puis de la soude et l'on décante.

La solution éthérée est traitée par HCl dilué pour extraire l'amine.

La solution aqueuse acide évaporée laisse un résidu solide fortement coloré en gris noir. Ce résidu est repris par de l'eau et de l'éther et benzoylé selon la méthode habituelle ; on obtient 1,8 g de dérivé benzoylé brut (Rdt = 60 %). Après deux cristallisations dans l'alcool, le produit fond à 117°-119° et ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec celui obtenu lors de l'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Analyse :

Dosage de l'azote :

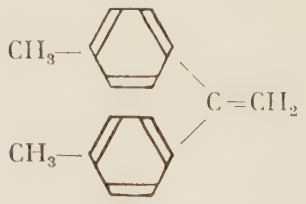
Subst. 103,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,14 cm³ soit 4,25 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 15,7 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 2,85 cm³ soit 9,37 % OCH_3

Calculé pour $C_{23}H_{23}NO_2$ (M = 345) 4,05 % N 8,98 % OCH_3

DI *p*-TOLYL-1-1 ÉTHYLÈNE



PRÉPARATION DE L'HYDROCARBURE ÉTHYLÉNIQUE.

ANSCHUTZ et HILBERT (100) préparent cet hydrocarbure par réaction du bromure de *p*-tolylmagnésium avec l'acétate d'éthyle, puis décomposition de la masse réactionnelle par le chlorure d'ammonium. PFEIFFER et WIZINGER (101) le préparent par condensation du toluène avec le bromacétal, puis déshydrohalogénation du produit de la réaction par la potasse alcoolique. Nous avons préféré procéder de la façon suivante : on prépare le carbinol par action du bromure de *p*-tolylmagnésium (86 g de *p*-bromotoluène et 12 g de Mg) et de 55 g de *p*-méthylacétophénone en milieu d'éther anhydre. Le carbinol est ensuite déshydraté par deux distillations sous pression réduite. L'hydrocarbure passe à 160°-165° sous 12 mm (49 g). Rdt = 47 % par rapport au bromotoluène. Après deux cristallisations dans l'alcool, on obtient 37 g de produit bien cristallisé fondant à 59°-61° [litt. 61° (100, 101)].

Préparation du nitrosochlorure.

3,6 g d'hydrocarbure sont dissous dans 3 cm³ de chloroforme ; on refroidit à — 55° et laisse distiller 1,4 g de NOCl (excès de 20 %) ; il se forme une bouillie épaisse jaune foncé. On laisse la température remonter à — 25°. Le nitrosochlorure est filtré et lavé à la ligroïne : 3,15 g, F = 90° déc., Rdt = 67 %.

Analyse :

Dosage de l'acide chlorhydrique libéré par dissolution dans le méthanol :

Subst. 118,8 mg NaOH (0,1 N) 4,21 cm³ soit 12,55 % Cl

Dosage de l'azote :

Subst. 95,5 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,91 cm³ soit 5,43 % N

Calculé pour $C_{16}H_{16}ClNO$ (M = 273,5) 12,97 % Cl 5,11 % N

Action du méthanol.

Obtention de l'α-α-di *p*-tolyl α-méthoxyacétaldoxime.

1,3 g de nitrosochlorure sont introduits dans 30 cm³ de méthanol. La solution obtenue immédiatement est abandonnée pendant quelques heures, puis versée dans de l'eau : il se forme un lait et un produit gommeux qui se solidifie après quelques heures. Filtré, séché, puis cristallisé dans la ligroïne, le dérivé méthoxylé fond à 115°-116°.

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 73,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,67 cm³ soit 5,11 % N

Dosage de OCH_3 :

Subst. 31,1 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,71 cm³ soit 11,14 % OCH_3

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

75,89 et 76,11 % C 7,08 et 7,14 % H

Calculé pour $C_{17}H_{19}NO_2$ (M = 269) 5,20 % N 11,52 % OCH_3
75,83 % C 7,06 % H

Action de l'alcool éthylique.

Obtention de l'α-α-di *p*-tolyl α-éthoxyacétaldoxime.

Même mode opératoire que pour l'alcool méthylique, mais le produit gommeux obtenu dans l'eau est extrait à l'éther. A partir de 9,8 g de nitrosochlorure, nous avons obtenu 9,7 g de produit brut jaune. Après cristallisation dans la ligroïne additionnée de quelques gouttes d'alcool, le dérivé éthoxylé fond à 112°-113° (7,1 g).

Analyse :

Dosage de l'azote :

Subst. 118,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,165 cm³ soit 4,91 % N

Dosage de OC_2H_5 :
Subst. 26 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 5,346 cm³ soit 15,42 % OCH_3

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
76,58 et 76,58 % C 7,49 et 7,58 % H

Calculé pour $C_{18}H_{21}NO_2$ (M = 283)
4,94 % N 15,9 % OC_2H_5 76,32 % C 7,42 % H

Traitement du dérivé méthoxylé par le chlorure d'hydrogène.

1,85 g de dérivé méthoxylé sont traités par HCl gaz sec en solution éthérée. Au bout de 25 mn, un précipité apparaît et la solution se colore en vert ; on fait passer HCl jusqu'à saturation, soit pendant 1 h 30 mn (débit gazeux lent pour éviter une élévation de la température). On filtre le précipité formé ; on obtient 0,79 g de produit blanc (F = 90°-100° déc.) qui est du nitrosochlorure régénéré. Le filtrat abandonne, par évaporation, 0,7 g de produit gris fondant vers 80° en se décomposant : c'est du nitrosochlorure impur.

Analyse du produit blanc :

Dosage de OCH_3 :
Subst. 40,05 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 0,548 cm³ soit 0,7 % OCH_3 (calc. 0)

Ce précipité est traité par 20 cm³ de méthanol pour régénérer le dérivé méthoxylé ; on abandonne la solution pendant 45 mn, puis on la verse dans de l'eau ; il se forme un lait et un produit collant qu'on filtre.

Dosage de HCl libéré dans la solution aqueuse étendue à 500 cm³ :
Prélèvement 50 cm³ NaOH (0,1 N) 2,723 cm³
soit en totalité 96,6 mg Cl (calc. 102,5)

Le produit collant ayant durci (F = 114°-117°) est cristallisé dans de la ligroïne additionnée de quelques gouttes d'alcool. Il fond à 119°-121° ; c'est le dérivé méthoxylé.

Analyse du nitrosochlorure impur :

Dosage du chlore (dosage de HCl libéré par action de CH_3OH) :
Subst. 110,6 mg NaOH (0,1 N) 3,286 cm³ soit 10,45 % Cl (calc. 12,97)

Dosage de OCH_3 :
Subst. 36,4 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 1,195 cm³ soit 1,7 % OCH_3 (calc. 0)

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Obtention d'un mélange d'amines.

I. Conditions opératoires :

6,4 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
90 cm³ de méthanol

Pression 50 kg Température 60°-64° Durée 3 h

Après filtration du nickel, la solution méthylique neutre est évaporée. On reprend le résidu par de l'eau et de l'éther.

La couche aqueuse renfermant le chlorhydrate est traitée par de la soude en excès pour libérer l'amine qu'on extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau jusqu'à pH 7-8, puis séchée. On fait passer HCl gaz sec à travers cette solution ; le chlorhydrate précipite immédiatement ; on le filtre et obtient 1,9 g de produit blanc, F = 175° déc.

Analyse :

Dosage du chlore :
Subst. 66,9 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 5,9 cm³ soit 12,52 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 56,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,98 cm³ soit 4,93 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 33 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 5,79 cm³ soit 9,06 % OCH_3

Calculé pour $C_{16}H_{20}ClN$ (M = 261,5) 13,57 % Cl 5,35 % N
Calculé pour $C_{17}H_{22}ClNO$ (M = 291,5) 12,18 % Cl 4,80 % N
10,63 % OCH_3

Le produit obtenu est un mélange de chlorhydrate d'amine non méthoxylée et de chlorhydrate d'amine méthoxylée, ce dernier étant dans la proportion de 85 %.

II. Conditions opératoires :

10,9 g de nitrosochlorure
80 cm³ de méthanol
Ni de 10 g d'alliage de Raney
1,6 g de NaOH pour neutraliser HCl
Pression 50-60 kg Température 86° Durée 4 h 30 mn

Le nickel est filtré. La solution méthylique neutre est acidifiée par HCl jusqu'à pH 3. Après évaporation du méthanol, le résidu est traité par de l'eau et de l'éther. La solution éthérée laisse 1,5 g de produit non salifié. La solution aqueuse renfermant le chlorhydrate est traitée par de la soude et l'amine extraite à l'éther est distillée : 6,2 g, E_3 = 184°-188°. Rdt = 62 %.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 118,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,74 cm³ soit 5,58 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 31,7 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 6,37 cm³ soit 10,44 % OCH_3
Calculé pour $C_{16}H_{19}N$ (M = 225) 6,22 % N
Calculé pour $C_{17}H_{21}NO$ (M = 255) 5,49 % N 12,16 % OCH_3

L'amine obtenue renferme 86 % d'amine méthoxylée.

Une autre opération effectuée sans addition de soude pour neutraliser HCl ne nous a donné qu'un rendement de 25 % en amine.

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Formation de la di *p*-tolyl-2-2 éthylamine.

Quantités engagées :

3,5 g de nitrosochlorure
1,5 g de $LiAlH_4$
120 cm³ d'éther anhydre

On chauffe au bain-marie pendant 2 h. On détruit l'excès de $LiAlH_4$ par addition d'eau ; après filtration de $Al(OH)_3$, on décante.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse étendue à 500 cm³ :
Prélèvement 25 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 16,19 cm³
soit en totalité 460 mg Cl (calc. 454)

La solution éthérée renfermant l'amine libre est traitée par HCl dilué ; on sépare à nouveau les deux couches. La solution aqueuse laisse après évaporation, 2 g de résidu solide blanchâtre (Rdt = 66 %) donnant 2,2 g de dérivé benzoylé brut, fusible à 119°-121° après trois cristallisations dans l'alcool.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 81,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,48 cm³ soit 4,26 % N
Calculé pour $C_{23}H_{23}NO$ (M = 329) 4,26 % N

Hydrogénation catalytique du dérivé méthoxylé.

Obtention de la di *p*-tolyl-2-2 méthoxy-2 éthylamine.

Conditions opératoires :

8,3 g de dérivé méthoxylé
80 cm³ de méthanol
Ni de 7,5 g d'alliage de Raney
Pression 50-70 kg Température 80°-90° Durée 4 h 30 mn

Après filtration du catalyseur, la solution méthylique est acidifiée par HCl jusqu'à pH 5. On évapore le méthanol ; la solution aqueuse restante renfermant le chlorhydrate est extraite à l'éther pour enlever la substance non salifiée (0,5 g), puis traitée par de la soude. L'amine libérée est extraite à l'éther ; la solution éthérée est séchée et distillée : 5,5 g, E_4 = 186°,5. Rdt = 70 %.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 80,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,135 cm³ soit 5,46 % N
Dosage de OCH_3 :
Subst. 45,9 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 10,88 cm³ soit 12,25 % OCH_3
Calculé pour $C_{17}H_{21}NO$ (M = 255) 5,49 % N 12,16 % OCH_3

Réduction du dérivé méthoxylé par $LiAlH_4$.

Quantités engagées :

1,5 g de dérivé méthoxylé
0,5 g de $LiAlH_4$
50 cm³ d'éther anhydre

On chauffe pendant 2 h au bain-marie. Après le traitement habituel, on prépare le dérivé benzoylé qui précipite seulement après 45 mn d'agitation ; on obtient 1,8 g (Rdt = 90 %) de produit brut. Cristallisé deux fois dans l'alcool, le dérivé benzoylé pur fond à 130°-133°.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 109,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,02 cm³ soit 3,85 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 28,9 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 4,83 cm³ soit 8,63 % OCH_3
Calculé pour $C_{24}H_{25}NO_2$ (M = 359) 3,89 % N 8,63 % OCH_3

Hydrogénation catalytique du dérivé éthoxylé.

Obtention de la di *p*-tolyl-2-2 éthoxy-2 éthylamine.

Conditions opératoires :

10,2 g de dérivé éthoxylé
Ni de 10 g d'alliage de Raney
60 cm³ de méthanol
Pression 52 kg Température 103° Durée 4 h 15 mn

Après filtration du catalyseur, on évapore le méthanol. Il reste une huile et de l'eau. On dissout l'huile dans de l'éther. La solution éthérée est séchée puis distillée ; 7,2 g d'amine, $E_{2,5}$ = 177°, F = 51°-59° (ram. 48°). Rdt = 74 %.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 89,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,084 cm³ soit 4,80 % N

Dosage de OC_2H_5 :
Subst. 32,8 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 7,156 cm³ soit 16,36 % OC_2H_5
Calculé pour $C_{18}H_{23}NO$ (M = 269) 5,20 % N 16,73 % OC_2H_5

Pensant que l'amine est impure, nous la transformons en son chlorhydrate par addition de HCl jusqu'à pH 2-3 en solution hydroalcoolique. Nous évaporons l'alcool par passage d'un courant d'air dans la solution. La solution aqueuse restante est extraite à l'éther pour enlever les substances non salifiées éventuelles, puis traitée par de la soude. L'amine libérée est extraite à l'éther et distillée : 5,3 g, E_2 = 178°, F = 55°,5-57°,5.

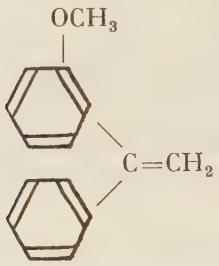
Analyse :

Dosage de l'azote (après traitement par l'anhydride acétique) :
Subst. 90 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,307 cm³ soit 5,14 % N

Dosage de OC_2H_5 :
Subst. 23,3 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 5,215 cm³ soit 16,79 % OC_2H_5

Nous n'avons pas pu préparer le dérivé benzoylé correspondant.

o-ANISYL-1 PHÉNYL-1 ÉTHYLÈNE



PRÉPARATION DU COMPOSÉ ÉTHYLÉNIQUE selon les indications de STOERMER et KIPPE (102).

L'opération est effectuée à partir de 12 g de Mg, 93 g d'*o*-bromoanisol dans 300 cm³ d'éther anhydre, puis addition de 55 g d'acétophénone. On obtient 78 g de carbinol, E_5 = 153°. Rdt = 68 % par rapport au bromoanisol. La déshydratation par 20 g d'acide oxalique sec a fourni 65 g de composé éthylénique, E_2 = 133°, F = 37°-39° [litt. E_{14} = 166°, F = 35°]. Rdt = 62 %.

PRÉPARATION DU NITROSOCHLORURE.

2,4 g de composé éthylénique dans le même volume de chloroforme sont refroidis à — 55° ; on laisse distiller 0,8 g de NOCl ; lorsque la température est remontée à — 40°, il y a apparition d'un précipité ; après 4 h de repos, ce précipité est devenu plus abondant ; on ajoute de la ligroïne, filtre le produit et le lave avec un peu de benzène ; on obtient 2,2 g de nitrosochlorure, F = 62° déc., s'altérant rapidement à la température ordinaire.

Analyse :

Dosage du chlore par action du méthanol :
Subst. 114,4 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 8,63 cm³ soit 10,71 % Cl

Dosage de l'azote :
Subst. 141,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 4,77 cm³ soit 4,72 % N
Calculé pour $C_{15}H_{14}ClNO_2$ (M = 275,5) 12,88 % Cl 5,08 % N

Action du méthanol.

Obtention de l'α-phényl α-orthoanisyl α-méthoxyacétaldoxime.

9 g de nitrosochlorure sont introduits dans 120 cm³ de méthanol ; la dissolution est instantanée; on abandonne la solution pendant 45 mn et on la verse dans de l'eau : il apparaît d'abord un peu de produit gommeux puis un précipité floconneux. Après essorage, on obtient 8,3 g de produit brut. Après deux cristallisations dans de la ligroïne additionnée de quelques gouttes de benzène, le dérivé méthoxylé fond à 138°,5-139°,5 (5,2 g).

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 137,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 5,033 cm³ soit 5,12 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 23 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 9,96 cm³ soit 22,37 % OCH_3

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
70,92 et 70,85 % C 6,32 et 6,34 % H

Calculé pour $C_{16}H_{17}NO_3$ (M = 271)
5,17 % N 22,88 % OCH_3 70,85 % C 6,27 % H

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Conditions opératoires :

4,8 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
120 cm³ de méthanol
Pression 50 kg Température 47°-54° Durée 4 h

Après filtration du catalyseur, la solution méthylique est à pH 5-6. On évapore le méthanol, puis reprend le résidu par de l'eau et de l'éther. La solution aqueuse renfermant le chlorhydrate est traitée par de la soude et l'amine libérée est extraite à l'éther. Un essai de précipitation du chlorhydrate par passage de HCl gaz dans la solution éthérée de l'amine ne donne aucun résultat. On procède alors à la benzoylation. Après deux cristallisations, la première dans l'alcool, la seconde dans un mélange de ligroïne et de quelques gouttes d'alcool, on n'a isolé que 200 mg de dérivé benzoylé, F = 139°-140°,5 qui est le benzoylamino-2 phényl-1 *o*-anisyl-1 méthoxy-1 éthane.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 78,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,31 cm³ soit 4,14 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 27,2 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 8,91 cm³ soit 16,93 % OCH_3

Calculé pour le dérivé benzoylé non méthoxylé $C_{22}H_{21}NO_2$ (M = 331)
4,23 % N 9,36 % OCH_3

Calculé pour le dérivé benzoylé méthoxylé $C_{23}H_{23}NO_3$ (M = 361)
3,88 % N 17,17 % OCH_3

Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.

Obtention du dérivé benzoylé de l'*o*-anisyl-2 phényl-2 éthylamine.

Quantités engagées :

4,1 g de nitrosochlorure
1,7 g de $LiAlH_4$
80 cm³ d'éther anhydre

La réaction est exothermique ; on chauffe 4 h au bain-marie ; après le traitement habituel, les chlorures sont dosés dans la solution aqueuse étendue à 300 cm³.

Prélèvement 10 cm³ $AgNO_3$ (0,04 N) 11 cm³
soit en totalité 468,6 mg Cl (calc. 528)

Le dérivé benzoylé de l'amine est préparé ; on obtient 2,7 g de produit brut. Rdt = 55 %. Cristallisé deux fois dans de la ligroïne additionnée de quelques gouttes d'alcool, le produit fond à 133°,5-135°,5.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 80,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,47 cm³ soit 4,21 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 27,8 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 5,03 cm³ soit 9,34 % OCH_3

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
79,17 et 79,31 % C 6,28 et 6,30 % H

Calculé pour $C_{22}H_{21}NO_2$ (M = 331)
4,23 % N 9,36 % OCH_3 79,76 % C 6,34 % H

Hydrogénation catalytique du dérivé méthoxylé.

Obtention de l'*o*-anisyl-2 phényl-2 méthoxy-2 éthylamine.

Conditions opératoires :

7 g de dérivé méthoxylé
Ni de 7,5 g d'alliage de Raney
60 cm³ de méthanol

Pression 50-60 kg Température 80°-90° Durée 3 h 30 mn

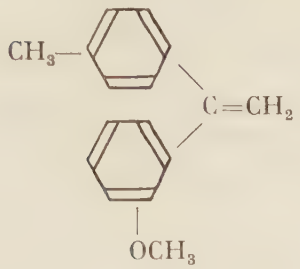
On filtre le catalyseur ; la solution méthylique est amenée à pH 5 par addition d'acide chlorhydrique ; on évapore le méthanol ; la solution aqueuse restante est extraite à l'éther pour enlever les produits non salifiés, puis traitée par de la soude caustique pour libérer l'amine qu'on extrait à l'éther. Après évaporation du solvant, on recueille 3 g d'amine, E_3 = 169°-171°, qui se solidifie, F = 62°-64°,5 (ram. vers 60°).

Analyse :

Dosage de l'azote (après traitement par l'anhydride acétique) :
Subst. 83,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,25 cm³ soit 5,44 % N

Dosage de OCH_3 :
Subst. 27,6 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 12,71 cm³ soit 23,79 % OCH_3
Calculé pour $C_{16}H_{19}NO_2$ (M = 257) 5,45 % N 24,12 % OCH_3

o-ANISYL-1 *p*-TOLYL-1 ÉTHYLÈNE



PRÉPARATION DU COMPOSÉ ÉTHYLÉNIQUE.

Une solution de bromure d'*o*-anisylmagnésium est préparée à partir de 6 g de Mg et de 46 g d'*o*-bromoanisol dans 200 cm³ d'éther anhydre ; on y ajoute 28 g de *p*-méthylacétophénone. On obtient 37 g de carbinol, E_{11} = 190°.

Ce carbinol est déshydraté par 50 cm³ d'anhydride acétique bouillant pendant 3 h. Par distillation, on recueille 27 g de composé éthylénique, E_{10} = 175°. Rdt = 50 %. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient 22 g de produit, F = 54°-56°,5.

ESSAI DE PRÉPARATION DU NITROSOCHLORURE.

1. On refroidit à — 80° une solution de 3,2 g de composé éthylénique dans quelques centimètres cubes de $CHCl_3$; on laisse distiller 1 g de NOCl. A — 40°, l'addition de ligroïne donne une solution brune, mais aucun précipité n'apparaît.

2. Une autre opération est effectuée à partir de 2,8 g de composé éthylénique et 0,84 g de NOCl à — 80°. On a remarqué que la réaction était exothermique. On maintient la température en dessous de — 60° pendant plusieurs heures. La solution est sirupeuse, légèrement colorée en brun. L'addition de ligroïne provoque la formation d'une gomme. On ajoute alors du méthanol froid, puis on verse la solution dans de l'eau. On fait une extraction à l'éther et l'on évapore ce solvant ; il reste un résidu partiellement solide qu'on cristallise dans de la ligroïne additionnée de quelques gouttes d'alcool. Après deux cristallisations, on obtient un produit fondant à 132°-134°,5.

Analyse :

Dosage de l'azote :
Subst. 83,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,062 cm³ soit 5,15 % N
Valeurs trouvées par microanalyse 4,77 et 4,71

Dosage de OCH_3 :
Subst. 45,7 mg $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) 18,79 cm³ soit 21,25 % OCH_3

Dosage du carbone et de l'hydrogène :
71,36 et 71,44 % C 6,64 et 6,57 % H

Calculé pour le dérivé méthoxylé attendu $C_{17}H_{19}NO_3$ (M = 285)
4,91 % N 21,75 % OCH_3 71,58 % C 6,67 % H

L'obtention de ce dérivé méthoxylé montre que le nitrosochlorure s'était effectivement formé à basse température.

RÉSUMÉ

Nous avons consacré notre travail à la préparation et à l'étude des nitrosochlorures de composés éthyléniques possédant deux noyaux aromatiques substitués ou non.

Parmi les propriétés chimiques, nous avons étudié notamment le comportement de l'atome de chlore à l'égard des réactifs nucléophiles et, en particulier, des alcools et des amines primaires ou secondaires. Nous avons aussi procédé à l'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures, sous pression, vers 60°-80°, ainsi qu'à leur réduction par l'aluminohydrure de lithium.

A. Dans la série des diaryl-1-2 alcènes (sauf le stilbène), nous avons constaté que les nitrosochlorures réagissent facilement avec les alcools avec, comme résultat, soit la formation d'un dérivé alcoxylé par remplacement de l'atome de chlore par un groupement alcoxyle, soit une simple déshydrochloruration.

Dans le cas de l'α-méthylstilbène, le traitement du dérivé méthoxylé par une solution méthylique de chlorure d'hydrogène provoque une déméthoxylation par suite du départ intramoléculaire d'une molécule de méthanol et la formation probable de la méthylènedésoxybenzoïne oxime.

Une réaction analogue se produit avec l'oximino-1 méthoxy-2 triphényl-1-2-3 propane provenant de l'α-benzylstilbène ; nous avons obtenu l'oxime de l'α-phénylchalcone.

Nous avons fait une étude particulière et approfondie de l'action de la pyridine sur le nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène ; nous pensons avoir isolé aussi l'oxime de la méthylènedésoxybenzoïne que nous n'avons pas pu préparer par les méthodes habituelles d'oximation.

L'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures conduite dans le méthanol fournit un mélange des amines méthoxylée et non méthoxylée. Dans les produits non salins, quelquefois, nous avons pu isoler un produit solide ; dans le cas de l'α-méthylstilbène, nous avons identifié le méthoxy-2 diphényl-1-2 propanol-1 que nous avons synthétisé par une autre voie.

La réduction des nitrosochlorures par l'aluminohydrure de lithium nous a permis d'accéder aux amino-1 diaryl-1-2 alcanes que nous avons caractérisés par leur chlorhydrate ou leur dérivé benzoylé.

Les dérivés alcoxylés ont été réduits soit par l'hydrogène en présence de nickel de Raney, en opérant sous pression dans le méthanol, soit par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther anhydre ; nous avons obtenu les alcoxy-2 amino-1 diaryl-1-2 alcanes que nous avons isolés

dans quelques cas ou que nous avons caractérisés par leur chlorhydrate ou leur dérivé benzoylé.

Comme exemple de réaction de cyclisation, nous citons la décomposition thermique du nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène qui conduit vraisemblablement à la diphényl-3-4 isoxazoline.

B. Dans la série des diaryl-1-3 alcènes, les nitrosochlorures possèdent un atome de chlore beaucoup moins mobile puisqu'on n'observe aucune réaction avec les alcools. Mais l'action du méthoxyde de sodium conduit au dérivé méthoxylé correspondant.

Les amines primaires et secondaires éliminent quantitativement l'atome de chlore sous forme de chlorhydrate de la base avec formation de nitrolamines que nous n'avons isolées que dans le cas du nitrosochlorure du diphényl-1-3 propène. L'obtention à l'état pur de ces dernières étant assez aisée, nous les avons soumises à l'hydrogénation catalytique qui nous a fourni des α-diamines que nous avons caractérisées par leur dérivé benzoylé. Ces substances, à notre connaissance, ne sont pas décrites dans la littérature.

L'hydrogénation catalytique nous a permis de résoudre le problème de la structure des nitrosochlorures préparés. Dans le cas du méthyl-3 diphényl-1-3 propène-1 et du méthyl-1 diphényl-1-3 propène-1, il semblait particulièrement intéressant d'effectuer la réduction de leurs nitrosochlorures, différents seulement par la position de leur atome de chlore, prévue par les règles de l'addition du chlorure de nitrosyle. Notre hypothèse s'est trouvée confirmée puisque nous avons obtenu la même amine, l'amino-2 diphényl-1-3 butane. Nous avons d'ailleurs préparé ce dernier par hydrogénation de l'oxime de la diphényl-1-3 butanone. A titre de comparaison, nous avons réduit l'oxime de la phényl-3 butyrophénone qui nous a fourni l'amino-1 diphényl-1-3 butane dont l'indice de réfraction est nettement différent.

La réduction des nitrosochlorures par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther ou le tétrahydrofurane anhydres nous a conduite aux mêmes amines que celles obtenues par hydrogénation catalytique.

C. Dans la série des diaryl-1-1 éthylènes, nous avons observé une très grande réactivité des nitrosochlorures à l'égard des alcools et notamment du méthanol, mais l'atome de chlore n'est pas toujours remplacé par un groupement alcoxyle : c'est le cas des nitrosochlorures du di *p*-anisyléthylène et du *p*-anisyl *p*-tolyléthylène. Dans les autres cas, nous avons obtenu les α-α-diaryl α-alcoxyacétaldoximes.

Nous avons reconverti l'α-α-diparatolyl α-méthoxyacétaldoxime en nitrosochlorure par action du chlorure d'hydrogène en milieu éthéré.

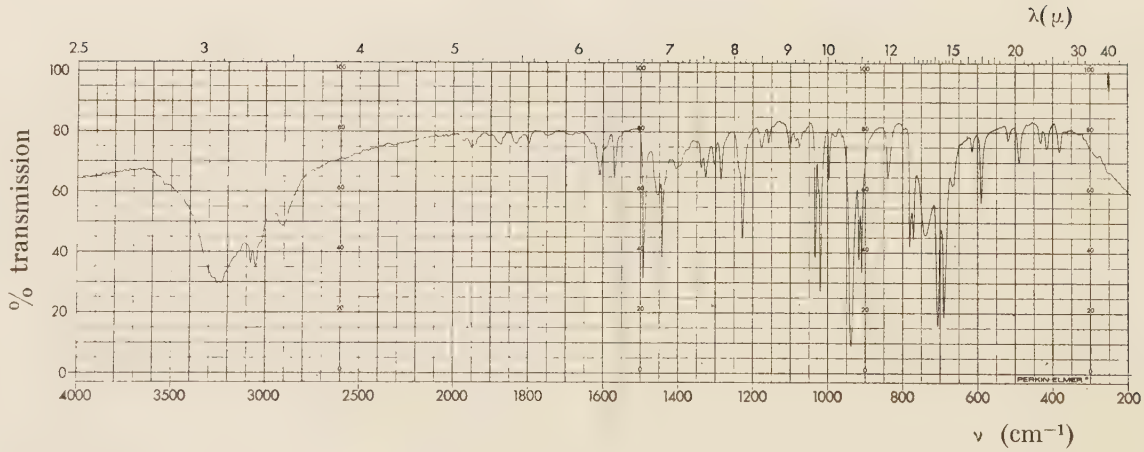
En ce qui concerne l'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures en présence de nickel de Raney en milieu méthylique, nous avons eu différents résultats. Dans le cas où les nitrosochlorures donnent un dérivé méthoxylé, nous avons obtenu le mélange des diaryl-2-2 méthoxy-2 éthylamines et des diaryl-2-2 éthylamines. Les nitrosochlorures qui ne donnent pas de dérivé méthoxylé nous ont fourni les diaryl-2-2 éthyl-

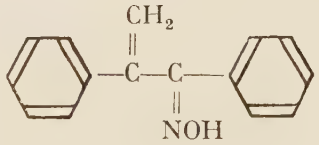
amines que nous avons caractérisées par leur dérivé benzoylé. Nous avons synthétisé par une autre voie la di *p*-anisyléthylamine par hydrogénation catalytique du di *p*-anisylacétonitrile.

Les nitrosochlorures ont été réduits aussi par l'aluminohydrure de lithium en diaryl-2-2 éthylamines.

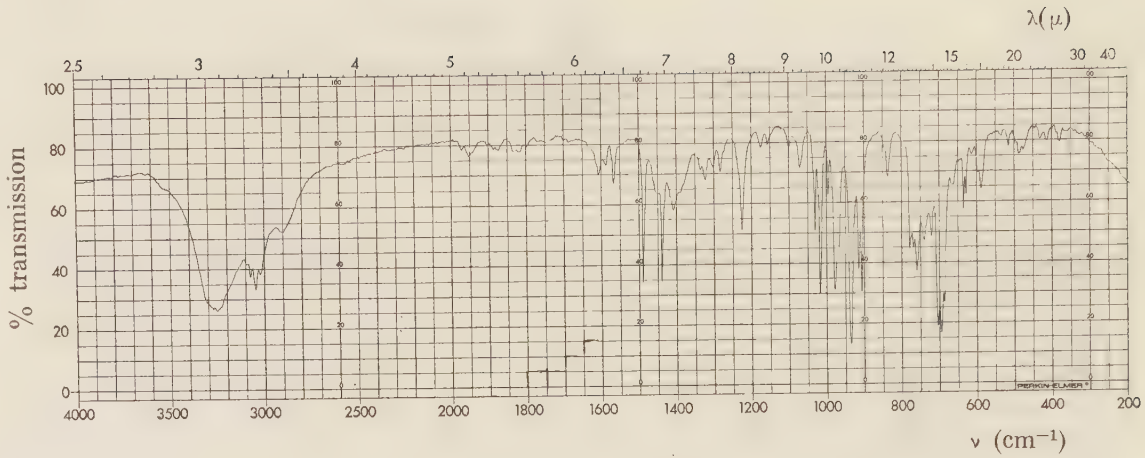
Nous avons hydrogéné en présence de nickel de Raney l'α-α-diparatolyl α-méthoxyacétaldoxime et l'α-orthoanisyl α-phényl α-méthoxyacétaldoxime et avons isolé les diaryl-2-2 méthoxy-2 éthylamines correspondantes.

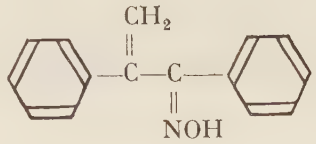
SPECTRES INFRAROUGES


λ(μ)
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
12
15
20
30
40
% transmission
100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
PERKIN ELMER
ν (cm⁻¹)

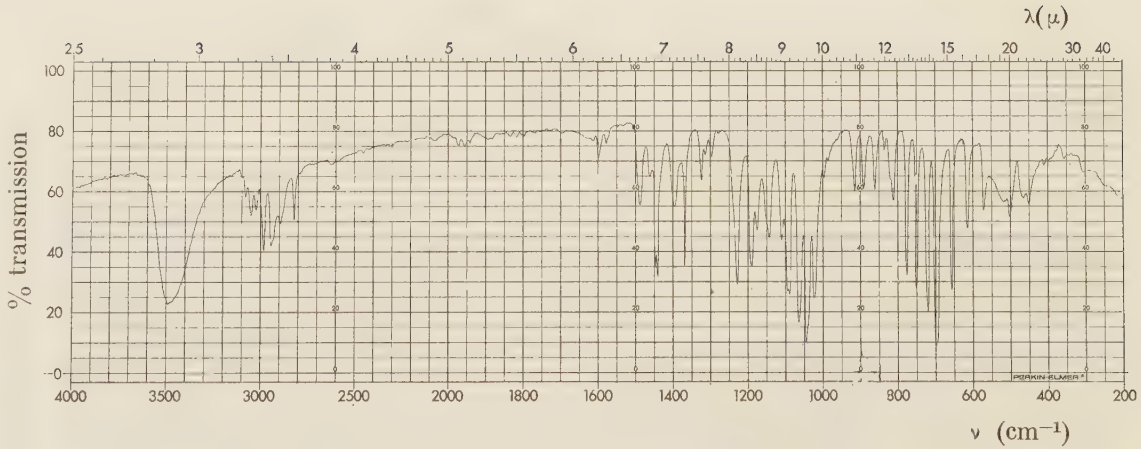

CH2
C
C
NOH

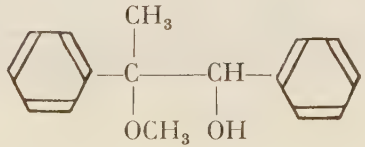
F = 113°,5-115°


λ(μ)
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
12
15
20
30
40
% transmission
100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
ν (cm⁻¹)

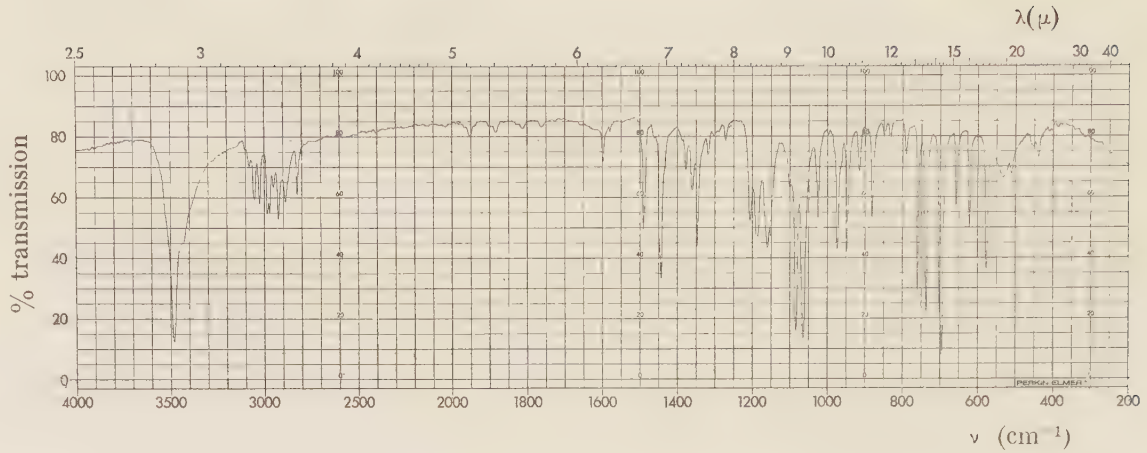

CH2
C
C
NOH

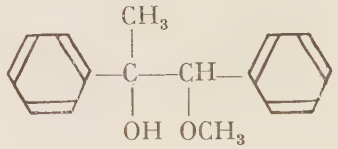
F = 96°,5-99°


λ(μ)
2,5
3
4
5
6
7
8
9
10
12
15
20
30
40
100
80
60
40
20
0
% transmission
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
ν (cm⁻¹)
PERKIN-ELMER

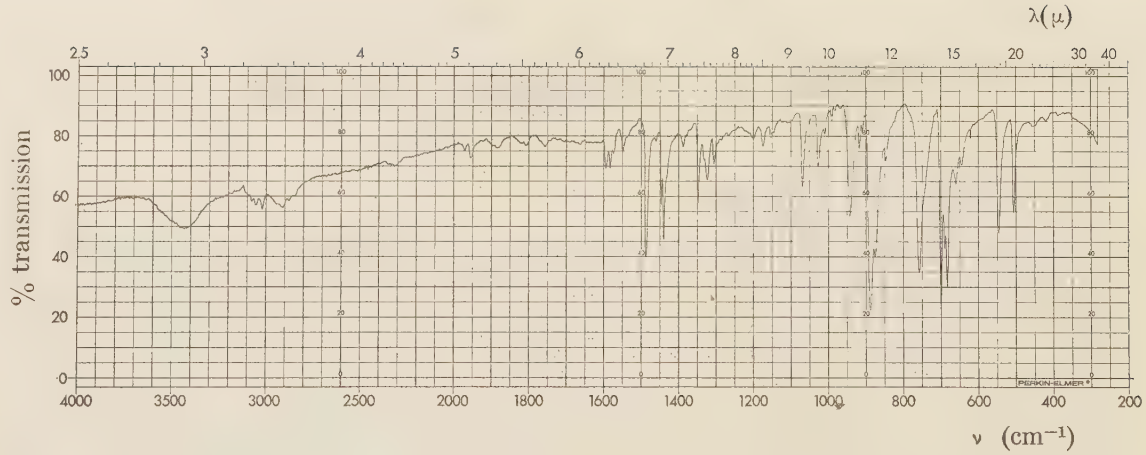

CH3
C
CH
OCH3
OH

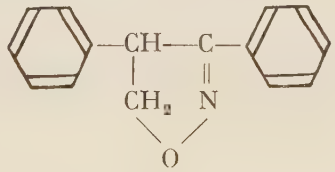
F = 70°-71°,5


λ(μ)
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
12
15
20
30
40
% transmission
100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
ν (cm⁻¹)

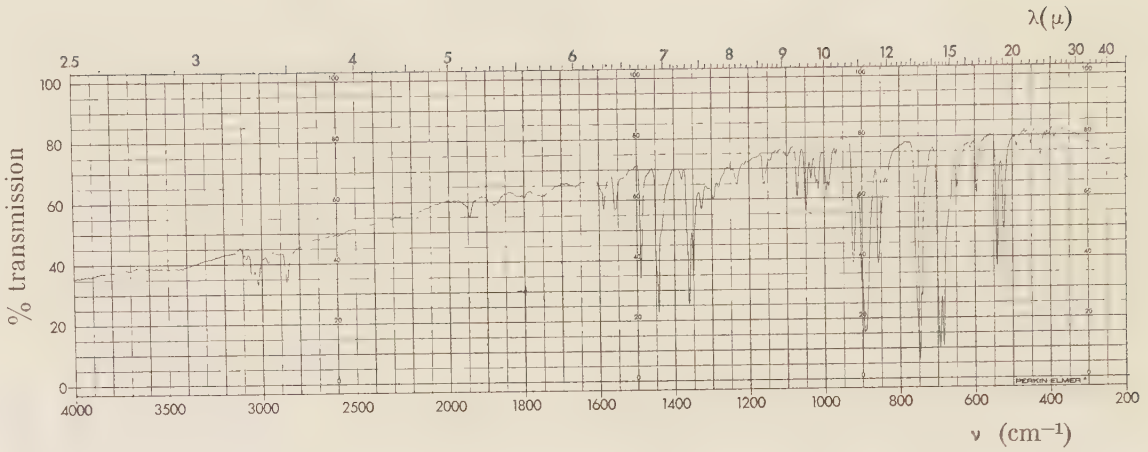

CH3
C
CH
OH
OCH3

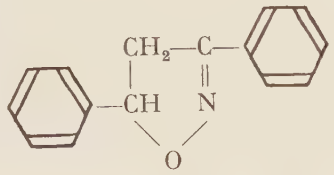
F = 72°,5-74°


λ(μ)
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
12
15
20
30
40
% transmission
100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
ν (cm⁻¹)
PERKIN-ELMER

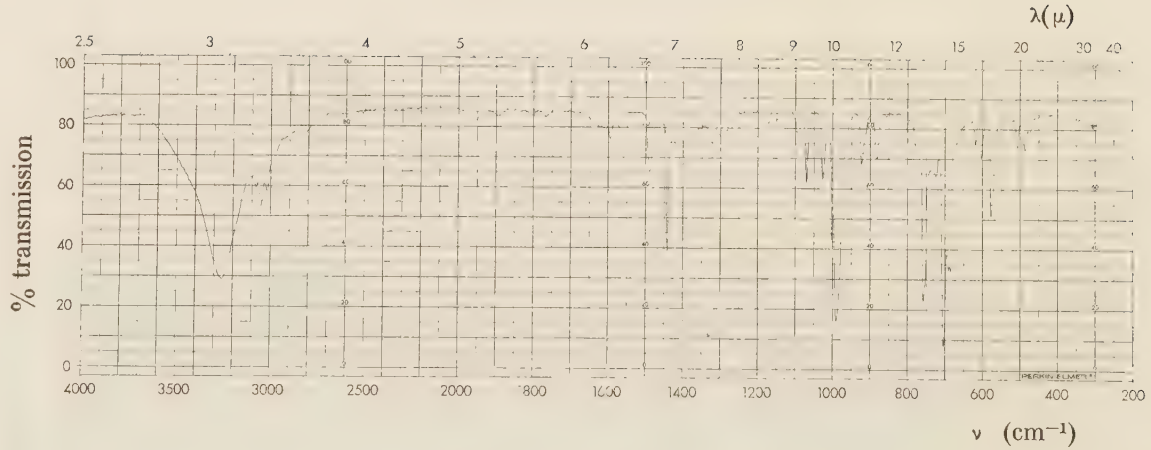

CH
C
CH₂
N
O

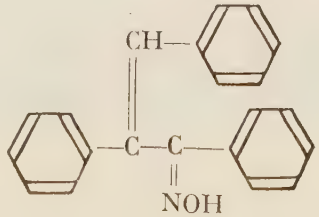
F = 118°-120°


λ(μ)
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
12
15
20
30
40
% transmission
100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
ν (cm⁻¹)


CH2—C—
—CH
N
O

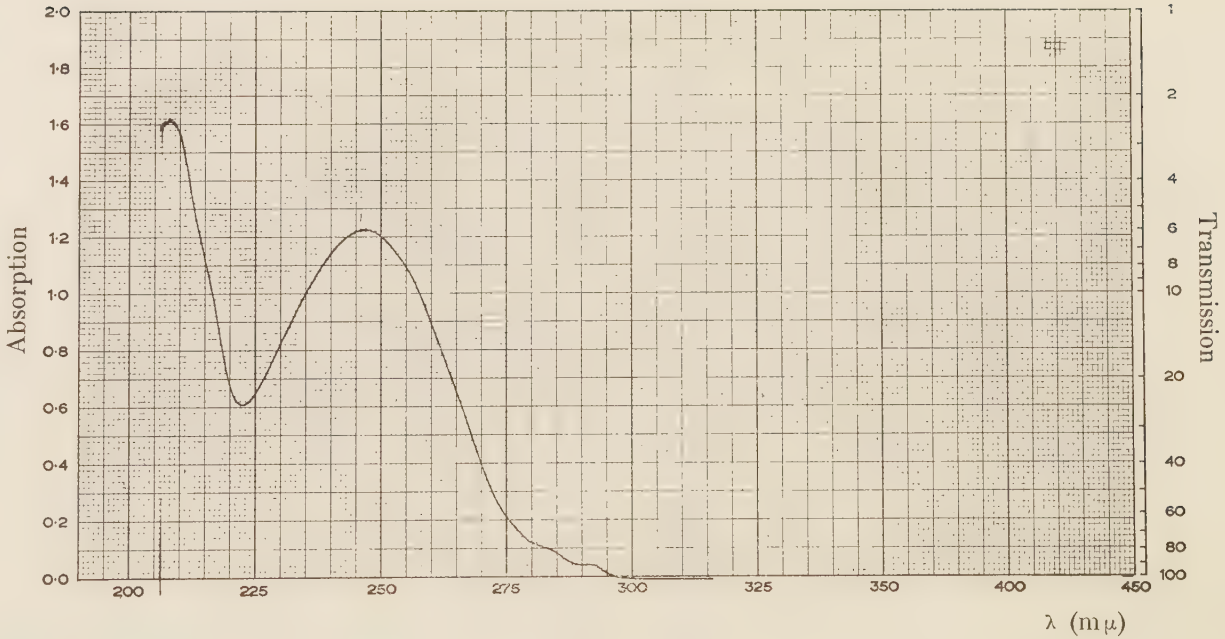
F = 76°-77°,5

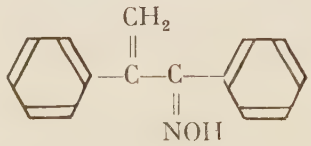

λ(μ)
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
12
15
20
30
40
% transmission
100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
ν (cm⁻¹)


CH—
—C—C—
NOH

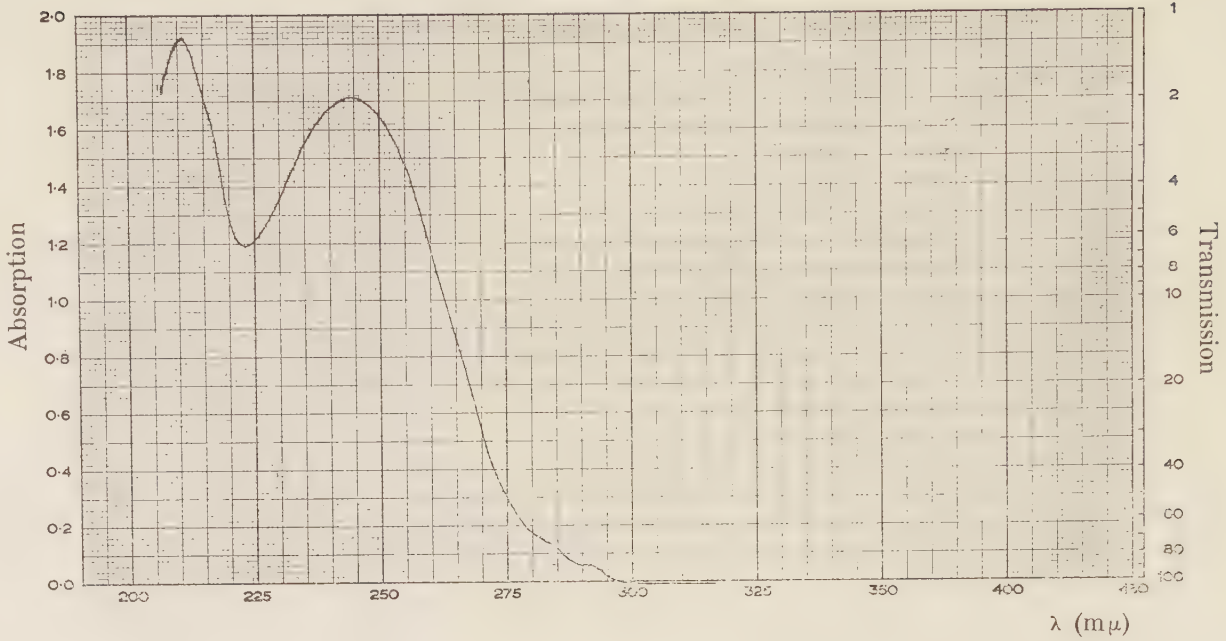
F = 207°,5-208°

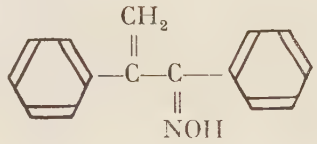
SPECTRES ULTRAVIOLETS


Absorption
2·0
1·8
1·6
1·4
1·2
1·0
0·8
0·6
0·4
0·2
0·0
Transmission
1
2
4
6
8
10
20
40
60
80
100
200
225
250
275
300
325
350
400
450
λ (mμ)

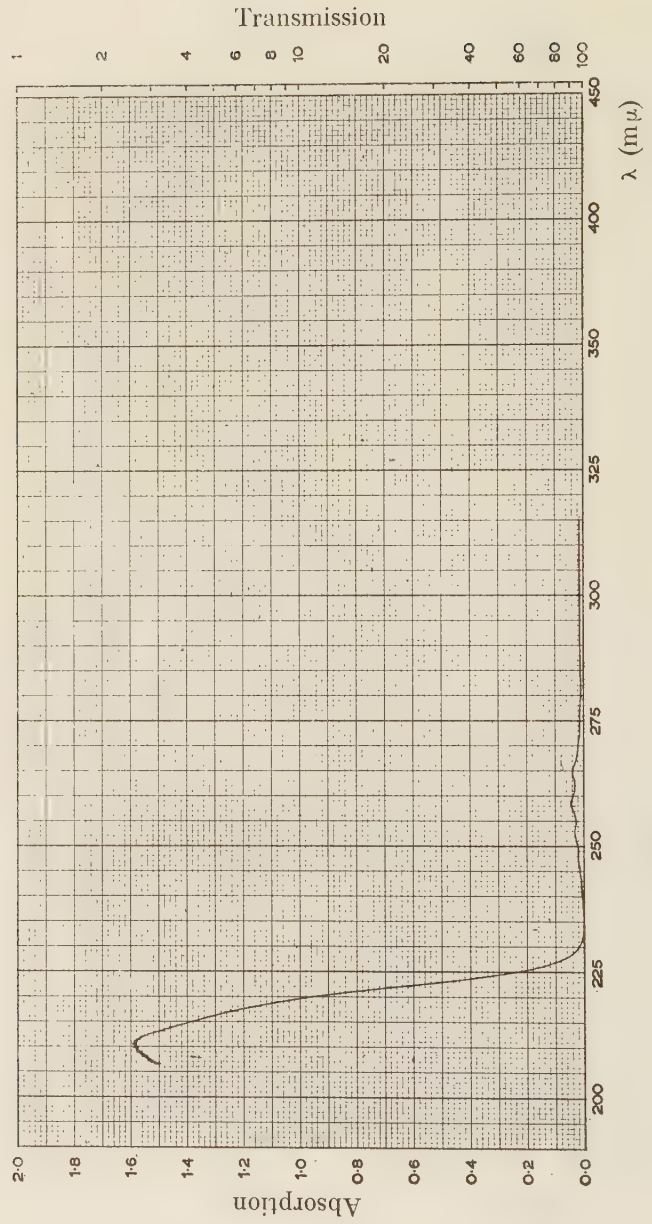

CH2
C
C
NOH

F = 113°,5-115°


Absorption
2·0
1·8
1·6
1·4
1·2
1·0
0·8
0·6
0·4
0·2
0·0
200
225
250
275
300
325
350
400
450
λ (mμ)
Transmission
1
2
4
6
8
10
20
40
60
80
100

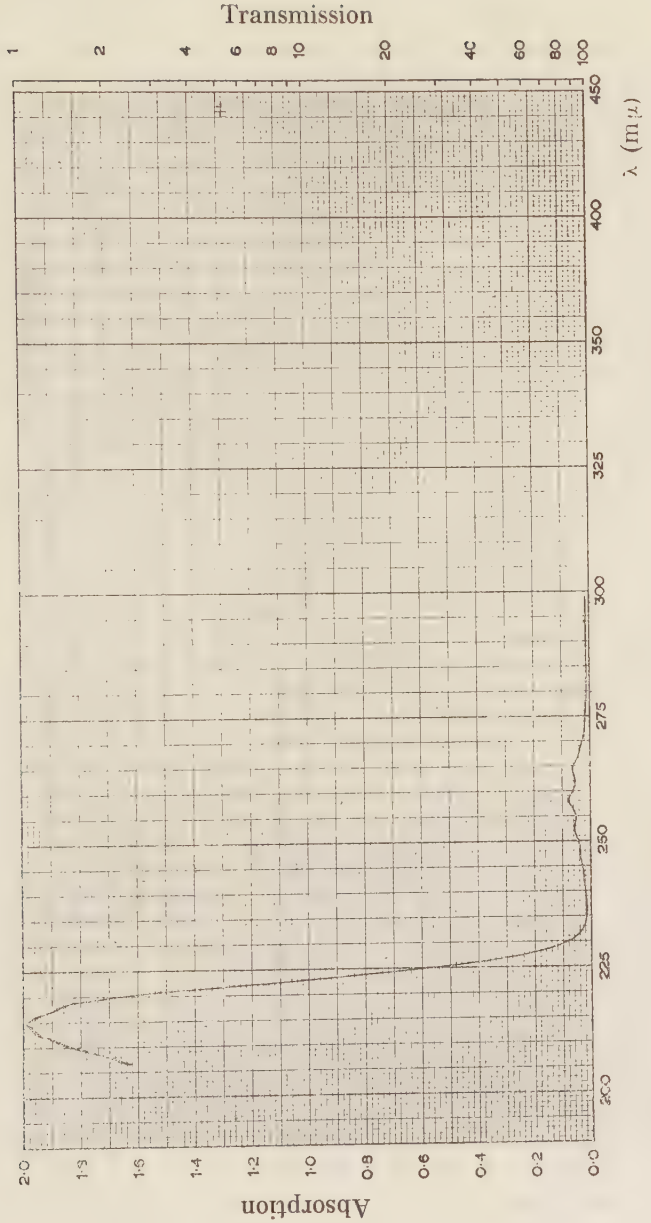

CH2
C
C
NOH

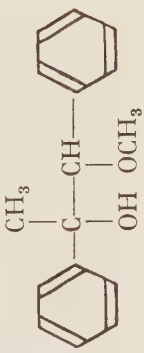
F = 96°,5-99°


Transmission
1
2
4
6
8
10
20
40
60
80
100
Absorption
2·0
1·8
1·6
1·4
1·2
1·0
0·8
0·6
0·4
0·2
0·0
200
225
250
275
300
325
350
400
450
λ (mμ)

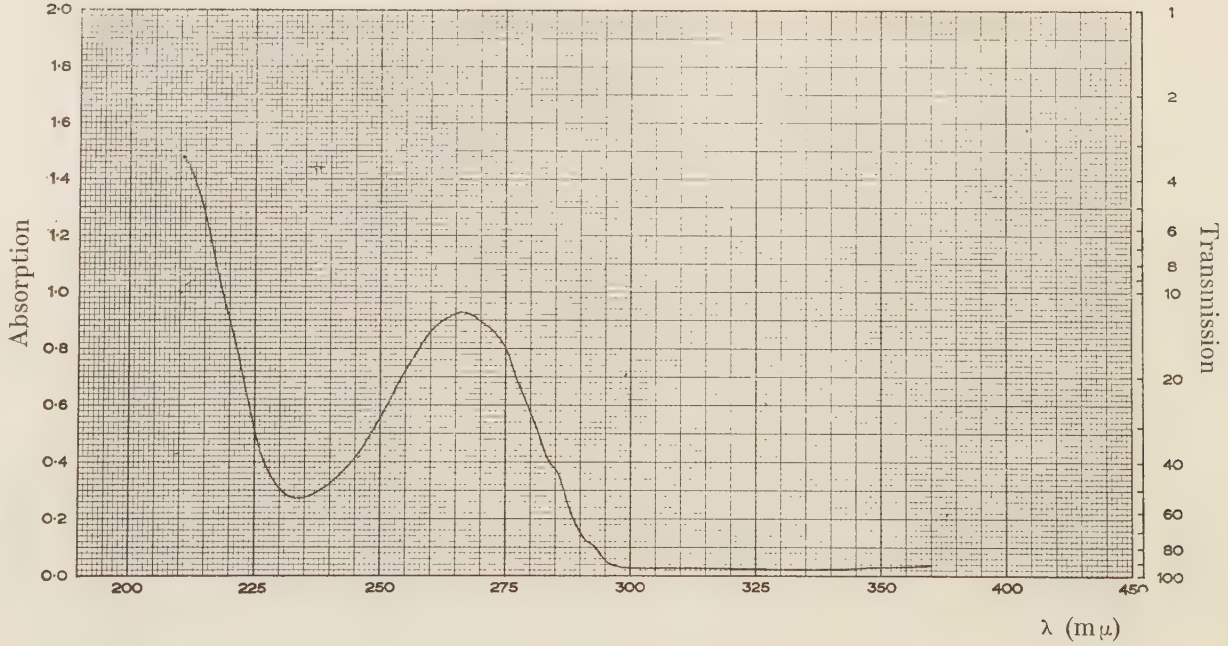
CH3
C
CH
OCH3
OH

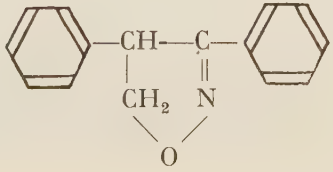
F = 70°-71°,5



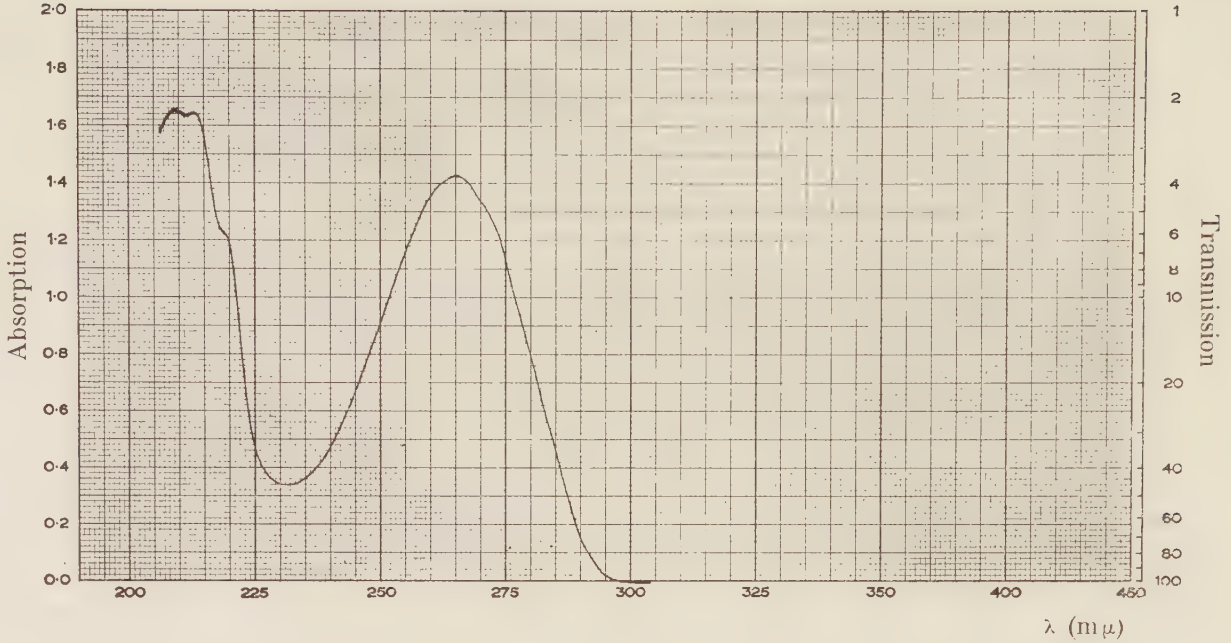


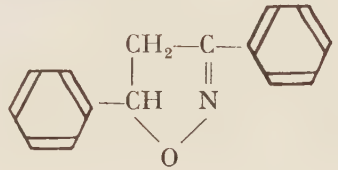
F = 72°,5-74°


Absorption
2·0
1·8
1·6
1·4
1·2
1·0
0·8
0·6
0·4
0·2
0·0
200
225
250
275
300
325
350
400
450
λ (mμ)
Transmission
1
2
4
6
8
10
20
40
60
80
100

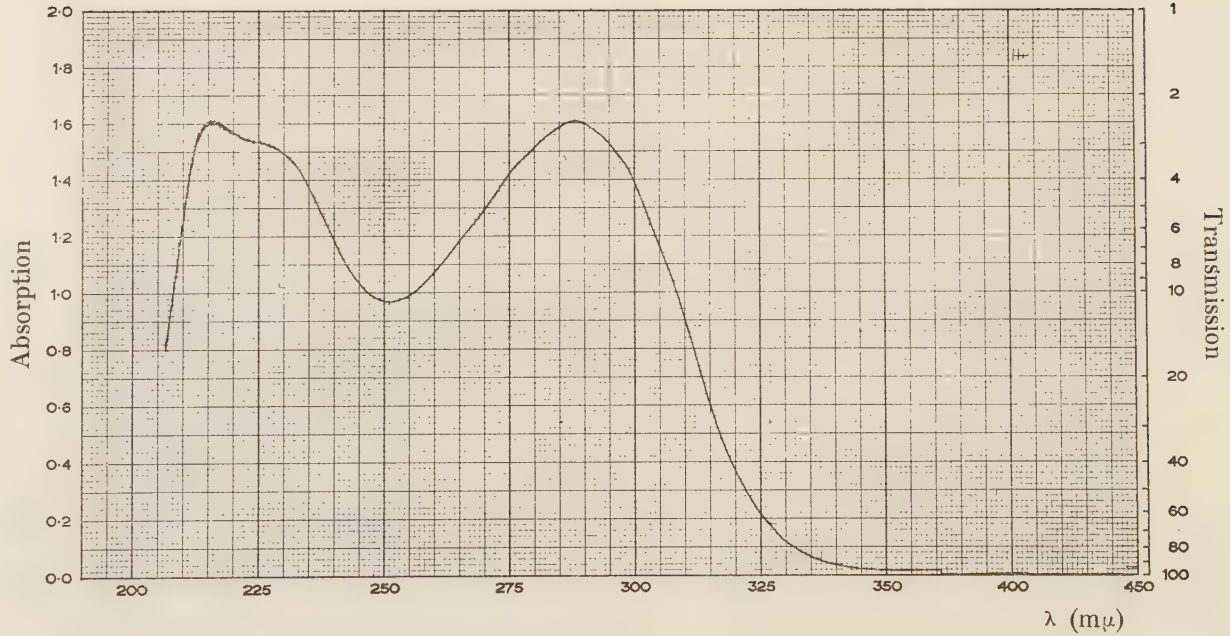

CH
C
CH2
N
O

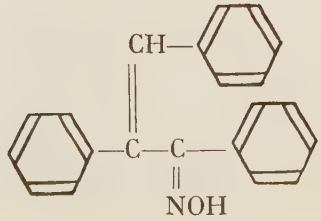
F = 118°-120°


Absorption
2·0
1·8
1·6
1·4
1·2
1·0
0·8
0·6
0·4
0·2
0·0
200
225
250
275
300
325
350
400
450
λ (mμ)
Transmission
1
2
4
6
8
10
20
40
60
80
100


CH2—C—
—CH N
O

F = 76°-77°,5


Absorption
2·0
1·8
1·6
1·4
1·2
1·0
0·8
0·6
0·4
0·2
0·0
200
225
250
275
300
325
350
400
450
λ (mμ)
Transmission
1
2
4
6
8
10
20
40
60
80
100


CH—
—C—C—
NOH

F = 207°,5-208°

BIBLIOGRAPHIE

(1) Bunge (N.). *Ber.*, 1871, **4,** 289.
(2) Tilden (W. A.). *J. Chem. Soc.*, 1875, **28,** 514 ; *J. Chem. Soc.*, 1877, **31,** 554.
(3) Wallach (O.). *Ann. Chem.*, 1888, **245,** 253 ; *Ber.*, 1895, **28,** 1308.
(4) Baeyer (A.). *Ber.*, 1895, **28,** 648 et 1586.
(5) Ipatiev (W.). *J. prakt. Chem.*, 1900, **61,** 114.
(6) Tuot (M.). *C.R. Acad. Sci.*, 1937, **204,** 697.
(7) Perkin (H.) et Pickles (S. S.). *J. Chem. Soc.*, 1905, **87,** 655.
(8) Klages (A.). *Ber.*, 1902, **35,** 2254 et 2315 ; *Ber.*, 1904, **37,** 729 et 1724.
(9) Perrot (R.). *C.R. Acad. Sci.*, 1936, **203,** 239 ; *Thèse,* Paris, 1939.
(10) Perrot (R.) et Holbein (R.). *Bull. Soc. chim.*, 1949, 578 et 690 ; *C.R. Acad. Sci.*, 1952, **234,** 2617 ; *Ann. Sc. Un. Bes.*, 1956, *Chimie,* fasc. 2, p. 13.
Holbein (R.). *Thèse,* Strasbourg, 1953.
(11) Wodey (P.). *Thèse,* Besançon, 1957.
Perrot (R.) et Wodey (P.). *Bull. Soc. chim.*, 1963, 106 ; voir aussi (34), (41), (45) et (54).
(12) Cabut (L.). *Thèse,* Besançon, 1957.
(13) Calvez (Y.). *Thèse,* Besançon, 1960.
(14) Perrot (R.). *C.R. Acad. Sci.*, 1936, **202,** 494.
(15) Yakoubovitch (A. Ya.) et Lemke (A. L.). *Chem. Abstr.*, 1950, **44,** 1011 ; *Zh. obshch. Khim.*, 1949, **19,** 649-659.
(16) Hazeldine (R. N.). *J. Chem. Soc.*, 1953, 2075-2081.
(17) Ingold (C. K.). *Structure and mechanism in organic chemistry,* Cornell University Press, New-York, 1953, p. 669 [voir aussi antérieurement (10)].
(18) Tilden (W. A.) et Forster (M. O.). *J. Chem. Soc.*, 1894, **65,** 324-327.
(19) Schmidt (J.). *Ber.*, 1902, **35,** 3727-3729.
(20) Spengler (G.) et Moldner (R.). (Prague), *Oel und Kohle,* 1944, 40, Heft N. R. 37/40, 660-663.
(21) Liebermann (C.). *Ber.*, 1874, **7,** 248.
(22) Bamberger (E.). *Ber.*, 1899, **32,** 1805.
(23) Oglobin (K. A.), Semenov (V. P.) et Skoblikova (V. I.). *J. gen. Chem.* (U.S.S.R.), 1963, **33,** 875.
(24) Prill (E. J.). *U.S.P.*, 2.553.331 (1951).
(25) Tonnies (P.). *Ber.*, 1879, **12,** 169.
(26) Girard (Ch.) et Pabst (J. A.). *Bull. Soc. Chim.*, 1878, **30,** 532.
(27) Wittaker (C. W.), Lundstrom (F. O.) et Merz (A. R.). *Ind. Engng Chem.*, 1931, **23,** 1410-1413.
(28) Devin (C.). *Thèse,* Besançon, 1960, p. 12.
(29) Friedrich (A.). *Z. physiol. Chem.*, 1933, **216,** 68.
(30) Parr (S. W.). *J. amer. chem. Soc.*, 1903, **30,** 764.
(31) Viebock (F.). *Ber.*, 1930, **63,** 2818 et 3207.
(32) Mac Ihliney (P. C.). *J. amer. chem. Soc.*, 1894, **16,** 275 ; *J. amer. chem. Soc.*, 1899, **21,** 1084.

(33) Zerevitinov (Th.). *Ber.*, 1907, **40,** 2023 ; voir aussi Tschugaev (L.), *Ber.*, 1902, **35,** 3912 ; Gattermann (L.). *Manuel pratique de Chimie organique*, Payot, 1947, p. 97.
(34) Perrot (R.) et Wodey (P.). *C.R. Acad. Sci.*, 1955, **240,** 100-102.
(35) Wallach (O.). *Ann. Chem.*, 1918, **414,** 257.
(36) Earl Royals (E.) et Horne (S. E.). *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73,** 5856.
(37) Doucet (G.) et Perrot (R.). *Bull. Soc. Chim.*, 1966, 483.
(38) Fiesselmann (H.) et Ribka (J.). *Ber.*, 1956, **89,** 27-39.
(39) Schotten (C.). *Ber.*, 1884, **17,** 2544.
Baumann (E.). *Ber.*, 1886, **19,** 3218.
(40) Perrot (R.) et Baudry (G.). *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 755.
(41) Perrot (R.), Wodey (P.) et Baudry (G.). *C.R. Acad. Sci.*, 1958, **246,** 617-619.
(42) Knoevenagel (E.) et Weissgerber (R.). *Ber.*, 1893, **26,** 442.
(43) Blatt (A. H.) et Stone (J. F.). *Chem. Zbl.*, 1932, I, 386.
(44) Kohler (E. P.) et Barrett (G. R.). *J. amer. chem. Soc.*, 1924, **46,** 2105.
(45) Perrot (R.) et Wodey (P.). *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 797.
(46) Fischer (E.). *Ber.*, 1893, **26,** 2413.
(47) Wren (H.). *J. Chem. Soc.*, 1909, **95,** 1584.
(48) Meerwein (H.) et Hinz (G.). *Ann. Chem.*, 1930, **484,** 1.
(49) Neeman (M.), Caserio (M. C.), Roberts (J. D.) et Johnson (W. S.). *Tetrahedron*, 1959, **6,** 39.
(50) Stevens (C. L.), Weiner (M. L.) et Lenk (C. T.). *Chem. Abstr.*, 1955, **49,** 8805 ; *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76,** 2695-2698.
(51) Cram (D. J.) et Kopecky (K. R.). *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81,** 2748-2755.
(52) Freudenberg (K.), Todd (J.) et Seidler (R.). *Ann. Chem.*, 1933, **501,** 213.
(53) Stephenson (E. F. M.). *J. Chem. Soc.*, 1957, 1928.
(54) Perrot (R.) et Wodey (P.). *C.R. Acad. Sci.*, 1958, **246,** 283-285 [voir (11)].
(55) Rupe (H.) et Schneider (F.). *Ber.*, 1895, **28,** 965.
(56) Garry (M.). *Ann. Chim.*, 1942 [11], **17,** 54.
(57) Hell (C.). *Ber.*, 1904, **37,** 457.
(58) Perrot (R.) et Holbein (R.). *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 578 [voir (10)].
(59) Houben-Weyl. *Methoden der organischen Chemie*, Band II, IV Aufl., p. 459.
(60) Meyer (V.) et Oelkers (L.). *Ber.*, 1888, **21,** 1297.
(61) Tiffeneau (M.) et Orechov (A.). *Bull. Soc. Chim.*, 1921 [4], **29,** 427.
(62) Bruzau. *Chem. Zbl.*, 1934, I, 3742 ; *Ann. Chim.*, 1934, [11], **1,** 257-358.
(63) Vorlander (D.) et Mumme (E.). *Ber.*, 1903, **36,** 1479.
(64) Klages (A.) et Heilmann (S.). *Ber.*, 1904, **37,** 1452.
(65) Sabatier (P.) et Murat (M.). *C.R. Acad. Sci.*, 1913, **156,** 1431.
(66) Janssen (H.). *Ann. Chem.*, 1889, **250,** 132.
(67) Ramart (P.) et Amagat (P.). *C.R. Acad. Sci.*, 1926, **182,** 1343.
(68) Dombrovskii (A. V.), Bal'on (Ya. G.) et Tashchuk (K. G.). *Chem. Abstr.*, 1963, **58,** 1383 ; *J. gen. Chem.* (U.S.S.R.), 1962, **32,** 592.
(69) L'Ecuyer (P.) et Olivier (C. A.). *Canad. J. Res.*, 1950, **28** B, 648-651.
(70) Curtin (D. Y.) et Pollak (P. I.). *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73,** 992-994.
(71) Levy (J.), Gallais (P.) et Abragam (D.). *Bull. Soc. chim.*, 1928 [4], **43,** 880.
(72) Stoermer (R.) et Thier (Cl.). *Ber.*, 1925, **58,** 2611.

(73) Stoermer (R.) et Kootz (H.). *Ber.*, 1928, **61,** 2333.
(74) Baudry (G.). *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 979.
(75) Prevost (Ch.), Miginiac (P.) et Francois (M.). *C.R. Acad. Sci.*, 1966, **262,** 488.
(76) Dey (B. B.) et Ramanathan (V. S.). *Chem. Abstr.*, 1949, **43,** 5027.
(77) Tetsuji Kametani. *Chem. Abstr.*, 1953, **47,** 10538.
(78) Exner (O.). *Chem. Abstr.*, 1955, **49,** 1664.
(79) Adkins (H.) et Whitman (G. M.). *Chem. Abstr.*, 1942, **36,** 1294 ; *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64,** 150-154.
(80) Coffman (D. D.) et Jenner (E. L.). *Chem. Abstr.*, 1955, **49,** 8854 ; *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76,** 2685-2688.
(81) Neber (P. W.) et Uber (A.). *Ann. Chem.*, 1928, **467,** 59.
(82) Henrich (F.). *Ann. Chem.*, 1906, **351,** 179.
(83) Tiffeneau (M.). *Bull. Soc. Chim.*, 1923 [4], **33,** 776.
(84) Bar (D.) et Erb-Debruyne. *Chem. Abstr.*, 1959, **53,** 4183 ; *Ann. pharm. fr.*, 1958, **16,** 235-241.
(85) Haller (A.) et Bauer (E.). *C.R. Acad. Sci.*, 1909, **149,** 8.
(86) Fittig (R.) et Erdmann (E.). *Ann. Chem.*, 1882, **216,** 180.
(87) Olah (G. A.), Kuhn (S. J.) et Barnes (D. G.). *Chem. Abstr.*, 1963, **58,** 1396.
(88) Perez Ossorio (R.) et Angoso (M.). *Chem. Abstr.*, 1959, **53,** 8068 ; *Chem. Zbl.*, 1960, 2499.
(89) Levy (J.) et Jullien (P.). *Bull. Soc. Chim.*, 1929, **45,** 942-946.
(90) Opolski (St.). *Chem. Zbl.*, 1900, II, 476.
(91) Delacre (M.). *Ann. Chim.*, 1914 [9], **2,** 71.
(92) Knoevenagel (E.). *Ann. Chem.*, 1914, **402,** 129.
(93) Doucet (G.). *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 416.
(94) Gattermann (L.). *Ber.*, 1889, **22,** 1129.
(95) Wizinger (R.). [Voir (97), thèse Al Attar.]
(96) Tiffeneau (M.) et Orechov (A.). *Bull. Soc. Chim.*, 1923 [4], **33,** 1833-1837.
(97) Al Attar (Y.). *Thèse*, Bâle, 1945.
(98) Deshpande (V. N.) et Nargund (K. S.). *Chem. Abstr.*, 1958, **52,** 7183.
(99) Bistrzycki (A.). *Ber.*, 1911, **44,** 2606.
(100) Anschutz (R.) et Hilbert (A.). *Ber.*, 1924, **57,** 1698.
(101) Pfeiffer (P.) et Wizinger (R.). *Ann. Chem.*, 1928, **461,** 147.
(102) Stoermer (R.) et Kippe (O.). *Ber.*, 1903, **36,** 4002.

ABRÉVIATIONS UTILISÉES

Ann. Chem. : Annalen der Chemie.
Ann. Chim. : Annales de Chimie.
Ann. pharm. fr. : Annales pharmaceutiques françaises.
Ann. Sc. Un. Bes. : Annales scientifiques de l'Université de Besançon.
Ber. : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bull. Soc. chim. : Bulletin de la Société chimique de France.
Canad. J. Res. : Canadian Journal of Research.
Chem. Abstr. : Chemical Abstracts.
Chem. Zbl. : Chemisches Zentralblatt.
C.R. Acad. Sci. : Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences.
Ind. Engng. Chem. : Industrial and Engineering Chemistry.
J. amer. chem. Soc. : Journal of the american chemical Society.
J. chem. Soc. : Journal of the chemical Society.
J. gen. chem. (U.S.S.R.) : Journal of general Chemistry of the U.S.S.R.
J. prakt. Chem. : Journal für praktische Chemie.
Z. physiol. Chem. : Zeitschrift (Hoppe Seyler's) für physiologische Chemie.
Zh. obshch. Khim. : Zhurnal obshchej Khimii.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 11

CHAPITRE PREMIER 15
Préparation du chlorure de nitrosyle 17
Méthodes analytiques 17

CHAPITRE DEUXIÈME. — *Action du chlorure de nitrosyle sur quelques diaryl-1-2 alcènes* 21
Partie théorique 23
Partie expérimentale 46
α-méthylstilbène 46
α-éthylstilbène 79
α-benzylstilbène 83
α-méthyl *p*-méthylstilbène 87
α-méthyl *p'*-méthylstilbène 93
α-méthyl *p*-méthyl *p'*-méthylstilbène 99
α-méthyl *p*-méthoxystilbène 103

CHAPITRE TROISIÈME. — *Action du chlorure de nitrosyle sur quelques diaryl-1-3 alcènes* 107
Partie théorique 109
Partie expérimentale 117
Diphényl-1-3 propène 117
Méthyl-2 diphényl-1-3 propène 124
Méthyl-3 diphényl-1-3 propène-1 129
Méthyl-1 diphényl-1-3 propène-1 135
Méthyl-1 *p*-tolyl-1 phényl-3 propène-1 138

CHAPITRE QUATRIÈME. — *Action du chlorure de nitrosyle sur quelques diaryl-1-1 éthylènes* 141
Partie théorique 143
Partie expérimentale 151
Di *p*-anisyl-1-1 éthylène 151
p-tolyl-1 *p*-anisyl-1 éthylène 156
Di *p*-tolyl-1-1 éthylène 158
o-anisyl-1 phényl-1 éthylène 164
o-anisyl-1 *p*-tolyl-1 éthylène 167

RÉSUMÉ 169
SPECTRES INFRAROUGES 173
SPECTRES ULTRAVIOLETS 181
BIBLIOGRAPHIE 189
ABRÉVIATIONS UTILISÉES 192

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

LA PHOTOMÉTRIE DE FLAMME APPLICATION AU DOSAGE DES ÉLÉMENTS ALCALINO-TERREUX

Vu et approuvé :

Besançon, le 23 mai 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. Jacquemain.

Vu et permis d'imprimer :

Besançon, le 26 mai 1966.

Le Recteur de l'Académie de Besançon
H. Gauthier.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon